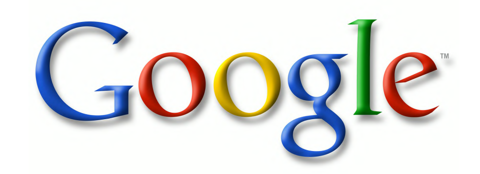
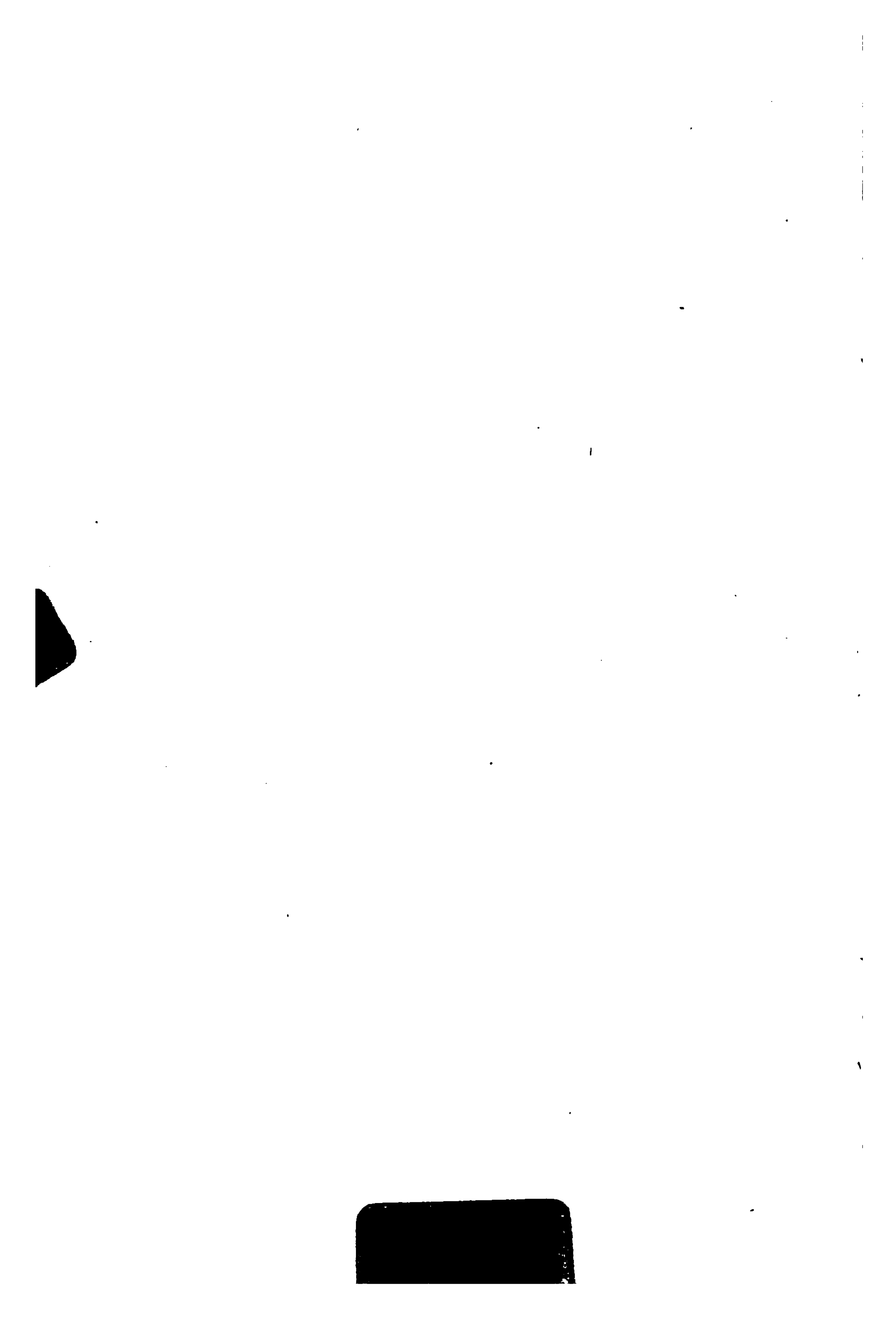






ARBEITSMETHODEN

FÜR

ORGANISCH-CHEMISCHE LABORATORIEN

VIERTE AUFLAGE

ALLGEMEINER TEIL


1791
LV

L

ARBEITSMETHODEN

FÜR

ORGANISCH-CHEMISCHE LABORATORIEN

VON

PROF. DR. LASSAR-COHN
KÖNIGSBERG I. PR.

VIERTE UMGEARBEITETE UND VERMEHRTE AUFLAGE

ALLGEMEINER TEIL

MIT 160 ABBILDUNGEN IM TEXT

HAMBURG UND LEIPZIG
VERLAG VON LEOPOLD VOSS
1906

Erste Auflage 1890.
Zweite Auflage 1898.
Dritte Auflage 1908.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Vorwort zur ersten Auflage.

Während es nicht schwer ist, für präparatives Arbeiten auf dem Gebiete der anorganischen Chemie die nötige Anleitung und die geeignetsten Vorschriften, infolge der meist einfachen Operationen, selbst in kleineren Handbüchern zu finden, sieht man im Gegensatz dazu in den meisten Lehrbüchern der organischen Chemie die praktische Seite des Arbeitens recht stiefmütterlich behandelt; ja der Unbefangene muß aus vielen von ihnen den Eindruck gewinnen, daß der praktischen Ausführung der in den kompliziertesten Gleichungen angegebenen Umsetzungen meistens gar keine Schwierigkeiten entgegenstehen, die Ausbeuten an den nach der Gleichung zu erwartenden Körpern den sich theoretisch berechnenden gleichkommen.

Es kann in der Theorie kaum etwas Einfacheres geben, als die Darstellung von Estern — Säure und Alkohol geben unter Wasseraustritt einen Ester —, wer aber in der Praxis einen solchen darzustellen versucht, eine so einfache Umsetzung im Laboratorium ausführen will, findet sehr bald, daß nur unter Einhaltung ganz bestimmter Bedingungen es zu erreichen ist, daß die Umsetzung zwischen diesen Körpern möglichst quantitativ in der von ihm gewünschten Weise verläuft.

Daß die organische Chemie die Aufgabe hat, ebensogut möglichst quantitativ zu arbeiten, wie die anorganische, ist eine allseitig anerkannte Forderung, und daß es in vielen Fällen zu erreichen ist, beweisen die häufig fast quantitative Ausbeute liefernden Verfahren, nach welchen im großen organische Körper dargestellt werden.

Kann eine Reaktion in mehreren Richtungen zugleich verlaufen, z. B. gleichzeitig isomere Körper liefern, wie bei Verbindungen, deren Konstitution auf ringförmig gebundene Atomgruppen und Atome zurückgeführt wird, so ist natürlich die Summe dieser Isomeren als Ausbeute zu betrachten. Aber wie häufig kommt es vor, daß Substanzen, von denen statt der theoretischen Menge nur wenige Prozente erhalten werden, ohne daß bekannt geworden ist, wo vielleicht 90 % des Ausgangsmaterials geblieben sind, als das eigentliche Ergebnis der betreffenden Reaktion angesehen werden.

Es wird auch sehr oft gegen den Grundsatz verstoßen, die Körper womöglich in molekular berechneten Mengen aufeinander wirken zu lassen, um Nebenreaktionen möglichst auszuschließen. Wie alle Regeln hat aber auch diese ihre Ausnahmen, namentlich, wenn man sie in dem engen Sinne auffassen will, die molekularen Verhältnisse nicht über 1 : 1 bis etwa 1 : 4 berücksichtigen zu wollen. Wie sehr eine andere Auffassung eines Vorganges auf die schließliche Ausbeute an der gesuchten Verbindung von Einfluß sein kann, möge folgendes Beispiel beweisen.

HOFMANN[1] hatte konstatiert, daß bei Einwirkung eines Überschusses von weingeistigem Ammoniak auf Äthylenchlorid salzsaures Äthylendiamin allerdings nur in einer Ausbeute von etwa 5 % neben komplizierter zusammengesetzten Basen erhalten wird, wenn die Einwirkung bei einer Temperatur von 100—120° vor sich geht.

KRAUT[2] fand bei Wiederaufnahme der Versuche ebenfalls, daß bei Einwirkung von $2\,^1/_2$—3 Mol. Ammoniak auf Äthylenchlorid sich nur untergeordnete Mengen von Äthylendiaminsalz bilden, während die Menge des gleichzeitig gebildeten Salmiaks bis 73 % stieg. Nun kann nach ihm die Umsetzung nach folgenden drei Gleichungen zwischen den Ausgangsmaterialien verlaufen:

$$C_2H_4Cl_2 + 2\,NH_3 = C_2H_4(NH_3\cdot Cl)_2$$
$$2\,C_2H_4Cl_2 + 4\,NH_3 = C_4H_8(NH_2\cdot Cl)_2 + 2\,NH_4Cl$$
$$3\,C_2H_4Cl_2 + 6\,NH_3 = C_6H_{12}(NH\cdot Cl)_2 + 4\,NH_4Cl.$$

Da nun die Darstellung des salzsauren Äthylendiamins ohne Auftreten von Salmiak verläuft, die des Diäthylendiamin- und Triäthylendiaminsalzes aber die Bildung von 54,04 oder 72,05 % vom Äthylenchlorid an Salmiak bedingt, ist offenbar unter den angegebenen Umständen das anfänglich gebildete Äthylendiamin wenigstens großenteils weiter verändert worden.

Außerdem hatte KRAUT noch beobachtet, daß das aus Äthylenchlorid und 3 Mol. Ammoniak bei Gegenwart von Weingeist erzeugte Produkt nach dem Erkalten freie Äthylenbasen enthält, indem der Prozeß teilweise nach der Gleichung

$$C_2H_4Cl_2 + 4\,NH_3 = C_2H_4(NH_2)_2 + 2\,NH_4Cl$$

verläuft. Der so gebildete Salmiak bleibt aber nur soweit erhalten, wie die Gegenwart des Weingeistes sein Auskristallisieren bewirkt, im anderen Falle, also bei Anwendung von wässerigem Ammoniak, tritt beim Abdampfen seine Salzsäure wieder an die im Vergleich zum Ammoniak weniger flüchtige Äthylenbase. Es gibt also eine erste Periode der Reaktion von Ammoniak auf Äthylenchlorid, in welcher freies Äthylendiamin und freies Ammoniak nebeneinander vorhanden sind. Indem sie gleichzeitig auf noch unverändertes Äthylenchlorid wirken, wird einerseits Äthylendiamin, andererseits Diäthylendiamin erzeugt. Je größer die Anzahl der Ammoniakmoleküle während der ganzen Reaktion ist, um so vorwiegender wird Äthylendiamin erhalten werden, um so mehr wird die Bildung der komplizierteren Basen zurücktreten.

KRAUT verwendete deshalb auf 1 Mol. Äthylenchlorid etwa 18 Mol. wässeriges Ammoniak von 33 % Ammoniakgehalt, welche Mischung er fünf Stunden im Einschlußrohr auf 115—120° erhitzte, und erhielt so 127,6 % vom Gewicht des Äthylenchlorids an salzsaurem Äthylendiamin gleich 95 % der theoretisch möglichen Ausbeute.

In neuerer Zeit sind einige spezielle Werke erschienen, welche eine Zusammenstellung aller der Methoden bringen, nach denen bestimmte Körperklassen gewonnen werden können. Aber auch sie begnügen sich großenteils mit der Angabe der Umsetzungsgleichungen. Bei den zahlreichen Literaturangaben, die sie enthalten, ist es allerdings für denjenigen, dem eine größere

[1] *B.* 4. 667. — [2] *Ann.* 212. 251.

Bibliothek zur Verfügung steht, nicht schwer, sich an Ort und Stelle darüber zu informieren, wie in dem betreffenden Falle zu verfahren ist. Im vorliegenden Werke sollen dagegen ohne Rücksicht auf die zur Verwendung kommenden Substanzen einmal diejenigen Verfahren im Zusammenhang dargelegt werden, nach denen man die Reaktionen allgemeiner Art, wie das Sublimieren, Nitrieren, Reduzieren, Sulfonieren an Körpern irgend welcher Art ausführen kann.

Es wird — teilweise an Beispielen, die für den Zweck nicht zu entbehren sind — gezeigt werden, wie der eine oder der andere die Schwierigkeiten eines Spezialfalles überwunden hat. Natürlich ist es nicht möglich, alle angewandten Verfahren wiederzugeben, eine gewisse Auswahl ist aus leicht verständlichen Gründen nötig, und sind im folgenden die Methoden der deutschen und ausländischen Literatur, soweit mir dieselbe zugänglich und verständlich war, zusammengestellt.

Unerschöpflich, wie das Gebiet der Chemie selbst, ist auch die Art und Weise, nach welcher man arbeiten kann, und es ist durchaus unmöglich, das Thema ganz erschöpfend zu behandeln, bringt ja jeder Tag neue Verfahren. Doch soll für diejenigen, die nicht Gelegenheit gehabt haben oder haben, ausführlichere Literaturstudien zu machen, zusammengestellt werden, was sich zurzeit etwa in ihr an zerstreut und regellos aufgespeicherten Schätzen der Erfahrung für praktische Ausführung von Arbeiten aus dem Gebiete der organischen Chemie findet. Mancher, der z. B. mit Zinn und Salzsäure und ähnlichem alle seine Reduktionen durchzuführen sucht, wird vielleicht im folgenden öfters eine für seine Zwecke geeignetere Methode finden, oder auf sie durch ein in einem ähnlichen Falle angewendetes Verfahren hingeleitet werden. Wirkt das Buch anregend und trägt dazu bei, den Fachgenossen das Arbeiten zu erleichtern, so ist der Zweck desselben erreicht.

Königsberg i/Pr., im Mai 1890.

Der Verfasser.

Vorwort zur dritten Auflage.

Als ich vor fast 20 Jahren den Entschluß faßte, die Arbeitsmethoden zu schreiben, bedurfte es jahrelanger Überlegung zur Auffindung des Weges, auf dem sich das Material in übersichtliche Form bringen ließ. Die vorliegende dritte Auflage hat daher wiederum bei weiterem Durchdenken des Themas bedeutende Abänderungen gegenüber der zweiten zur Erhöhung der Übersichtlichkeit erfahren. Außerdem haben zahlreiche inzwischen erschienene Arbeiten und das ausgiebige Heranziehen der Patentliteratur den Umfang des Buches sehr vergrößert. Hinsichtlich der Arbeitsmethoden ist die Patentliteratur von ganz besonderem Werte für die wissenschaftlichen Laboratorien, weil zahlreiche in diesen in einem Einzelfalle versuchte Verfahren zu allgemeiner Brauchbarkeit erst in der Technik haben ausgearbeitet werden können.

Ich hoffe, aus den vielen Einzelangaben allmählich manches Gemeinschaftliche[1] herauszuschälen, wozu sich Anfänge bereits stellenweise im Buche finden.

Mit Hilfe der jetzt eingeführten Inhaltsverzeichnisse jedes einzelnen Abschnittes ist das Auffinden von geeigneten Arbeitsmethoden gegenüber den früheren Auflagen sehr erleichtert, zum Teil vielleicht erst ermöglicht. Man kann nunmehr bei der beabsichtigten Verarbeitung eines Materials, abgesehen von den allgemeinen Angaben, im betreffenden Inhaltsverzeichnis meist eine oder mehrere ähnliche Verbindungen heraussuchen, und die auf diese letzteren angewandten Methoden sinngemäß verwerten.

Für Ratschläge zur Verbesserung des Buches und Zusendung von Sonderabdrücken mit neuen oder verbesserten Arbeitsmethoden werde ich stets dankbar sein.

Von der ersten Auflage ist eine französische, von der zweiten eine englische Übersetzung erschienen.

Königsberg i/Pr., im April 1903.

Der Verfasser.

Vorwort zur vierten Auflage.

Die Elementaranalyse nebst Zubehör, die bisher den Schluß des ganzen Werkes bildete, habe ich in den „Allgemeinen Teil" hinübergenommen; auch glaube ich diesen jetzt so vervollständigt zu haben, daß er seine so ziemlich endgültige Gestalt erhalten haben wird, und ein nochmaliges bedeutendes Anschwellen seines Umfanges nicht mehr in Aussicht steht.

Da der „Allgemeine Teil" nunmehr ein in sich abgeschlossenes Ganzes bildet, kann er unabhängig vom „Speziellen Teil" (dessen Manuskript auch vollendet ist) als selbständiges Werk Verbreitung finden.

Herrn Ingenieur Ragnar Berg bin ich für die freundlichst übernommene und so sachgemäß durchgeführte Herstellung des Inhaltsverzeichnisses der einzelnen Abschnitte sowie des Hauptregisters zu besonderem Danke verpflichtet.

Königsberg i/Pr., im August 1906.

Der Verfasser.

---

[1] Liegt nunmehr unter dem Titel „Allgemeine Gesichtspunkte für organisch-chemisches Arbeiten" vor. (Hamburg, Leopold Voss, 1904. Preis M. 2.—.)

Inhaltsübersicht

des

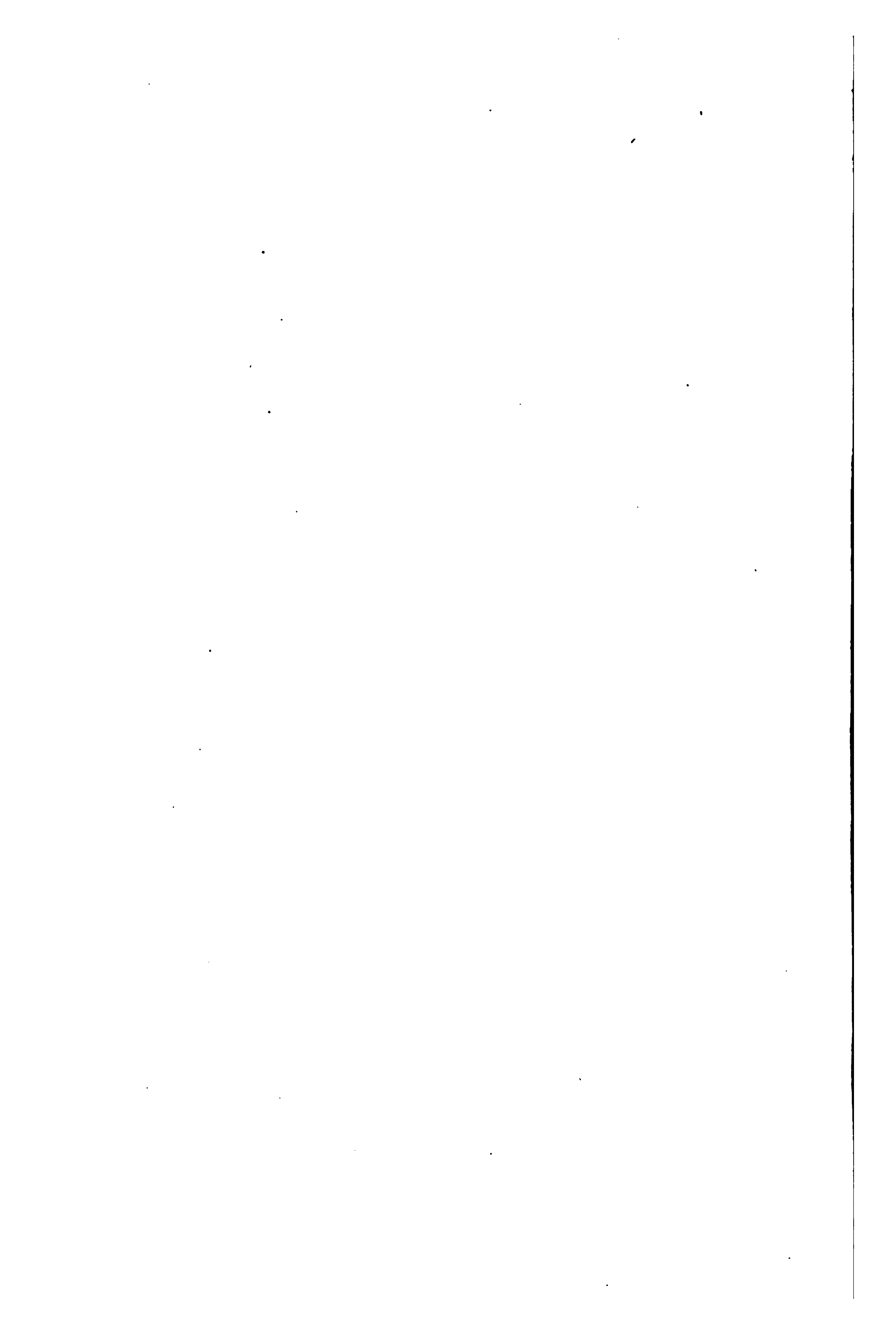
Allgemeinen Teils.

Titelabkürzungen der Zeitschriften.

A. Pth. = Archiv f. experimentelle Pathologie u. Pharmakologie.
Am. Ch. = American Chem. Journal.
Ann. = Annalen d. Chemie.
Ann. Ch. Ph. = Annales de Chimie et de Physique.
Ar. = Archiv der Pharmacie.
B. = Berichte d. Deutsch. Chem. Gesellsch.
B. Par. = Bull. d. l. Soc. Chim. de Paris.
C. = Chemisches Centralblatt.
Ch. N. = Chemical News.
Ch. Z. = Chemiker-Zeitung.
Cr. = Comptes rendus de l'Académ. des sciences.
D. R. P. = Deutsches Reichs-Patent.
J. B. = Jahresberichte ü. d. Fortschr. d. Chem.
J. Ch. = Journal of the Chemical Society.
J. pr. Ch. = Journal f. prakt. Chem.
M. Ch. = Monatshefte f. Chem.
P. Ar. = Pflügers Archiv f. d. ges. Physiologie.
Z. = Zeitschr. f. physiolog. Chem.
Z. A. = Zeitschr. f. analyt. Chem.
Z. B. = Zeitschr. f. Biologie.
Z. Ch. = Zeitschr. f. Chemie.
Z. P. = Zeitschr. f. physik. Chem.

Die Titel der außerdem benutzten Zeitschriften sind in den Zitaten ausführlicher und leicht erkennbar angeführt.

Allgemeiner Teil.



Ausgangsstoffe.

Die einzelnen Ausgangsstoffe für organisch-chemische Arbeiten verwendet man im möglichst reinen Zustande, und so oft als möglich im molekularen Gewichtsverhältnis zueinander. In Fällen, in welchen die Anwendung eines Überschusses eines oder mehrerer Ausgangsstoffe sich als notwendig erweist, ist es meist angebracht, den Überschuß in Form eines vielfachen der molekularen Gewichtsmenge zu nehmen. So läßt sich bei Wiederholung der Versuche leicht feststellen, mit welchem Überschuß die günstigsten Erfolge erzielt werden.

Kommen Flüssigkeiten als Reagentien zur Verwendung, deren spezifisches Gewicht man kennt, so wägt man sie — namentlich, wenn sie die Schleimhäute angreifen — nicht, sondern mißt sie ab, indem man sie in kalibrierte Gefäße gießt. Beim Hantieren mit Brom z. B. ist dieses Vorgehen eine geradezu wesentliche Arbeitserleichterung. Man rechnet 1 ccm von ihm gleich 3 g. Handelt es sich weiter z. B. um kleine Mengen Benzoylchlorid usf., so wird man das Chlorid mittels eines engen bis zur Auslaufspitze kalibrierten Rohres dem Vorrat entnehmen, und die so festgestellte Menge dem zu verarbeitenden Material zufließen lassen.



Fig. 1. Tropfflasche.

In folgender Art kann man ohne Kenntnis des spezifischen Gewichtes der Flüssigkeiten auskommen. Auch dieses Verfahren ist bei kleinen Flüssigkeitsmengen ihrer direkten Wägung vorzuziehen, zumal wenn es sich um leichtflüchtige Stoffe wie Jodmethyl usw. handelt. Es besteht darin, daß man die Flüssigkeit in einem Tropfglase etwa von nebenstehender Form, das zugleich als Aufbewahrungsgefäß dient, abwägt, hierauf 10 oder 20 Tropfen ausfließen läßt, und wiederum wägt. Jetzt kennt man das Gewicht des Einzeltropfens, und kann mühelos selbst Bruchteile eines Gramms derselben zum Reaktionsgemisch fügen.

Hat man genau gewogene kleine Mengen leichtflüchtiger Flüssigkeiten in ein Einschlußrohr zu bringen, so wägt man die ungefähr benötigte Menge in einer zugeschmolzenen Kugel genau ab, und berechnet erst nachträglich auf die z. B. so ermittelte Menge Brom die außerdem einzuschließende Substanzmenge. Man vermeidet hierdurch alle Unbequemlichkeiten, die mit der genauen Abwägung einer im voraus genau bestimmten kleinen Mengen leichtflüchtiger Substanzen verbunden sind. Auch fällt der Verlust beim nachherigen Umfüllen fort.

Im allgemeinen wird man in Glas oder Porzellan arbeiten. Mit Rücksicht auf die Zerbrechlichkeit der Gefäße aus diesen Materialien wird man aber auch gelegentlich gern Gefäße, die gegen Stoß weniger empfindlich sind, benutzen. So wird man größere neutrale oder fast neutrale Flüssigkeitsmengen in emaillierten Schalen eindampfen. Emaillierte Schalen sind aber z. B. auch für Chlorzinkschmelzen verwendbar, für die kupferne Schalen ebenfalls viel benutzt werden, wie denn überhaupt kupferne Kolben, Retorten usf. sehr brauchbar sind. Die abgebildete Retortenform wird von $^1/_4$ Liter Größe ab geliefert. Sulfonierungen wird man in säurefestem Eisenguß ausführen.



Fig. 2. Kupferne Retorte.

Da Glas von starker heißer Kali- oder Natronlauge sehr angegriffen wird, auch das Stoßen derselben im Glas recht störend ist, arbeitet man mit den Laugen erfahrungsgemäß am besten in Nickelgefäßen. Man kann sich dazu für kompliziertere Fälle auf einen Nickeltiegel z. B. einen Deckel auflöten lassen, der zwei Öffnungen hat. In die engere Öffnung ist eine unten verschlossene fast bis auf den Boden ragende Nickelhülse eingelötet. Sie dient, nachdem man Paraffin und ein Thermometer hineingegeben hat, zum Feststellen der Temperatur der Flüssigkeit, ohne daß das Thermometer von der Lauge zerfressen wird. Auf die zweite Öffnung läßt man eine etwa 15 cm lange Röhre befestigen, die weit genug ist, um durch den sie verschließenden Kork das Ende eines Rückflußkühlers auch wohl nötigenfalls einen Rührer führen zu können. Bei dieser Rohrlänge spritzt erfahrungsgemäß die siedende Lauge nicht mehr bis an den Korkstopfen. Weiteres über das Arbeiten mit Alkali in höheren Temperaturen soll bei den Alkalischmelzen besprochen werden.

Ausschütteln.

Der Scheidetrichter und sein Ersatz.
Die zum Ausschütteln dienenden Agentien und die Behandlung der auszuschüttelnden Flüssigkeiten und Massen.
Ausschütteln emulgierender Flüssigkeiten.
Ausschütteln warmer Flüssigkeiten.
Weitere allgemeine Mitteilungen.
Verhalten und Beschaffenheit der zum Ausschütteln dienenden Agentien.

Das Ausschütteln bezweckt Substanzen, welche in einer Flüssigkeit gelöst oder suspendiert sind, aus dieser in eine zweite mit der ersten nicht mischbare Flüssigkeit durch Durchschütteln überzuführen.

Der Scheidetrichter und sein Ersatz.

Als Apparat für das Durchschütteln und nachherige Trennen der beiden Flüssigkeiten dient in den meisten Fällen der mit einem Ablaßhahn versehene Scheidetrichter.

Schiff[1] empfiehlt an seiner Stelle Zylinder mit Hahn und Stopfen von 400 mm Länge und 60 bzw. 30 mm Durchmesser zu nehmen, in denen man

[1] *Ann.* 261. 255.

eine große Anzahl chemischer Operationen neben dem Ausschütteln ausführen, auch das Verhältnis zwischen der zu extrahierenden Flüssigkeit und dem Extraktionsmittel genau beurteilen kann. Letzteres erreicht Verfasser dadurch, daß er sowohl die auszuschüttelnde Lösung, wie auch die zum Ausschütteln dienende Flüssigkeit in einen graduierten gewöhnlichen Zylinder gibt, und sie erst hiernach in den Scheidetrichter gießt. Er umgeht somit die Notwendigkeit eines besonderen Apparats

In Fällen, in denen es wünschenswert ist, einen Scheidetrichter ohne Hahn zu haben, wird man sich des KAHLBAUMschen[1] Tropftrichters bedienen können. Bei ihm ist an Stelle des Hahnes auf das Ablaufrohr C, welches bei c^2 zu einem massiven Stab ausgebildet ist, ein Gehäuse D aufgeschliffen. Der massive Teil des Ablaufrohres hat zwei rechtwinklig gebogene Kanäle c^3 und c^4. Das aufgeschliffene Gehäuse D hat oben eine becherförmige Erweiterung d und in seinem konischen Teil eine Längsrinne d^1. Wenn die Rinne d^1 mit den Kanälen c^3 und c^4 in Verbindung steht, so entleert sich der Trichter. Ist dagegen die Verbindung von d^1 mit c^3 und c^4 unterbrochen, so ist der Trichter verschlossen. Um das Abfallen des Gehäuses D vom Ablaufrohr zu verhindern, befindet sich unter dem Gehäuse ein kurzes Stück Gummischlauch. Der Becher d dient einesteils als Handhabe beim Drehen des Gehäuses D, anderenteils soll er ein Lösungsmittel aufnehmen für den Fall, daß sich das Gehäuse an der Schliffstelle festgesetzt hat.

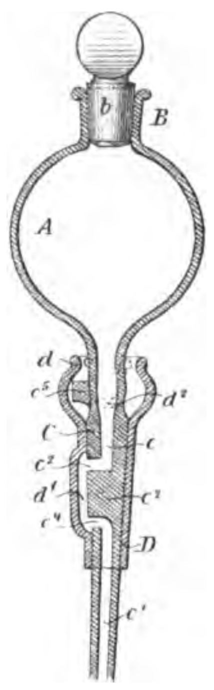


Fig. 3. Scheidetrichter nach KAHLBAUM.

Zum Ausschütteln kleiner Flüssigkeitsmengen empfiehlt DOHT[2] den nebenstehend abgebildeten Apparat, den man sich leicht aus zwei Glasröhren selbst anfertigen kann. Um z. B. mit Äther auszuschütteln, füllt man das Röhrchen a bis zu dem Ansatzröhrchen b mit der auszuschüttelnden Flüssigkeit, verschließt b mit dem Mittelfinger der rechten Hand und überschichtet die unten befindliche Lösung mit Äther, worauf man a mit dem Daumen derselben Hand verschließt und gut durchschüttelt. Wenn sich die Flüssigkeitsschichten getrennt haben, läßt man den Äther durch das Ansatzröhrchen ablaufen.

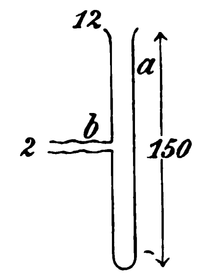


Fig. 4. Ersatz für kleine Scheidetrichter nach DOHT.

Eine ganz brauchbare Ersatzvorrichtung für große Scheidetrichter beschreibt HOLDE[3]. Man kann sie sich ebenfalls aus den im Laboratorium stets vorhandenen Gerätschaften zusammensetzen. Der Apparat zeichnet sich also durch einen geringen Anschaffungspreis aus. Weiter bietet er die

[1] *B.* 32. 509. — [2] *Ch. Z.* 29. 309. — [3] *Z. A.* 34. 54.

Möglichkeit, Scheidevorrichtungen in beliebiger Größe herzustellen, ohne daß erst, wie beim gewöhnlichen Scheidetrichter, einmalige oder wiederholte Überführung der zu trennenden Flüssigkeiten in ein zweites Gefäß erforderlich wird. Außerdem kann man beliebig erwärmen, ja sogar kochen, ohne ein Springen, wie beim Einfüllen von heißen Flüssigkeiten in den Scheidetrichter, befürchten zu müssen. Auch ist das Abspringen des Stopfens beim Schütteln infolge Drucks der Dämpfe der Flüssigkeiten, welches bei Scheidetrichtern manchmal vorkommt, vermieden, da die Luft durch *c* austreten kann.

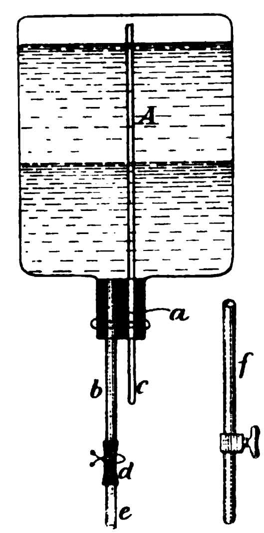


Fig. 5. Ersatz für große Scheidetrichter nach HOLDE.

Durch den Kork *a* eines beliebigen Gefäßes *A* (Flasche Kochkolben usw.) führt man das mit der Mündung des Korkes abzuschneidende Ablaßrohr *b* und das bis zum Boden des Gefäßes reichende Luftzuführungsrohr *c*. Das Rohr *b* ist zur bequemen Abfüllung der zu trennenden Flüssigkeiten mit dem Quetschhahn *d* und dem Rohre *e* verbunden. Bei Substanzen, welche Kautschuk angreifen, ist statt des Rohres *b* mit Quetschhahnvorrichtung ein Glashahnrohr *f* einzufügen. Das Rohr *c* ist oben, d. h. in der Nähe des Gefäßbodens,eng ausgezogen. Wenn nötig, wird der Stopfen durch Bindfaden sicher am Halse der Flasche befestigt. Das so vorbereitete Gefäß wird nun zwecks Durchmischung der Flüssigkeiten bei verschlossenem Quetschhahn *d* mit dem Halse nach unten geschüttelt. Hat man einen Kochkolben als Gefäß benutzt, so kann man die Flüssigkeiten natürlich vorher auch stark anwärmen, falls man nicht mit Äther etc. ausschütteln will. Dann wird das Gefäß inder abgebildeten auch für das Schütteln selbst gültigen Stellung behufs allmählicher Trennung der beiden Flüssigkeiten auf einen Dreifuß oder Stativring gesetzt und der Ruhe überlassen. Nach erfolgter Trennung der Schichten läßt man die Flüssigkeiten nacheinander ab.

Für kleine Mengen auszuschüttelnder Flüssigkeiten gibt es noch eine ganz andere Art des Ersatzes für den Scheidetrichter. Man wendet sie namentlich gern an, wenn es sich um quantitatives Arbeiten handelt. Man benutzt nämlich in solchen Fällen selbsttätig wirkende Extraktionsapparate, bei denen die zu extrahierende Flüssigkeit von dem meist ziemlich heiß zur Verwendung kommenden Extraktionsmittel, das aus einem Kühler zurückfließt, beliebig häufig während beliebiger Zeit durchspült wird. So geben z. B. PARTHEIL und ROSE[1] an, daß wenn auch 100 T. Äther nur 0,0077 T. Borsäure lösen, trotzdem Borsäure selbst technisch quantitativ aus wässerigen Flüssigkeiten extrahiert werden kann, wenn man nur die saure Lösung von einem Strom Äther anhaltend durchfließen läßt. Laboratoriumsapparate für derartige Extraktionszwecke finden wir später im Abschnitt „Extrahieren" besprochen.

[1] *D. R. P.* 136181.

Die zum Ausschütteln dienenden Agentien und die Behandlung der auszuschüttelnden Flüssigkeiten und Massen.

Man bedient sich in fast allen Fällen folgender Flüssigkeiten zum Ausschütteln:

Äther, Amylalkohol,
Benzol,
Chloroform,
Essigester,
Petroläther, Petroleum, Phenol, Pyridin,
Schwefelkohlenstoff,
Toluol.

Auch gewöhnlicher **Alkohol** kann zum Ausschütteln von mit Pottasche gesättigten wässerigen Lösungen sehr verwendbar sein.

Weiter kann es angebracht sein, Säuren, welche in wasserunlöslichen Solventien z. B. Benzol gelöst sind, mittels wässerigen Alkalis, gelöste Basen oder Ketone mittels wässerigen Säuren auszuschütteln, d. h. in diesem Falle in Form von Verbindungen in wässerige Lösungen überzuführen, worüber wir ebenfalls sehr bald näheres hören werden.

Von der verschiedenen Löslichkeit des betreffenden Körpers in der auszuschüttelnden Flüssigkeit, welche im allgemeinen eine wässerige Lösung ist, und in dem Extraktionsmaterial hängt es ab, wie häufig das Ausschütteln zu wiederholen ist. So extrahierte Herb[1] die angesäuerte Lösung einer Tetrahydroterephtalsäure dreißigmal mit Äther, um einen möglichst quantitativen Erfolg zu erzielen. Im allgemeinen wird man gut tun, sich durch Verdunsten einer Probe des zuletzt Ausgeschüttelten auf dem Uhrglase zu überzeugen, ob noch lohnende Mengen aufgenommen werden.

Lassen sich Körper wässerigen Lösungen durch Ausschütteln nur schwer entziehen, so wird es oft vorteilhaft sein, die wässerige Lösung vor dem Ausschütteln möglichst einzudampfen, falls sie dieses überhaupt verträgt, um die zu extrahierende Flüssigkeitsmenge zu vermindern. Ein in solchem Falle aber beinahe immer anwendbarer, und dazu bequemerer Weg zur Erleichterung des Ausschüttelns, den Verfasser fast stets einschlägt, wenn größere Flüssigkeitsmengen auszuschütteln sind, besteht jedoch im Sättigen der auszuschüttelnden Lösung mit Kochsalz oder einem noch leichter in Wasser löslichen Salze. Folgendes sei uns ein Zahlenbeispiel für den Erfolg dieses Vorgehens.

Beim Schütteln von essigsäurehaltigem Wasser[2] mit Essigester verteilt sich die vorhandene Säure dem Volumen nach gleichmäßig in beiden Flüssigkeiten. Ist aber ersterem, also der verdünnten Essigsäure, z. B. Magnesiumsulfat bis zur Sättigung hinzugefügt worden, so enthält nach dem Schütteln ein Volum Essigester viermal so viel Essigsäure, als ein Volum der jetzt stark salzhaltigen wässerigen Flüssigkeit. Wir sehen wie stark die anorganischen Salze das Gelöstbleiben von neben ihnen vorhandenen organischen Substanzen herabsetzen. Diesem „Aussalzen“ werden wir noch häufig begegnen.

---

[1] *Ann.* 258. 46. — [2] *D. R. P.* 28064.

Beim Durchschütteln nimmt nach HERZ[1] Wasser folgende Mengen von zum Ausschütteln gebrauchten Flüssigkeiten auf:

von Äther	8,1 %	von Ligroin (sp. G. 0,6646)	0,34 %
„ Amylalkohol	3,3 „	„ Schwefelkohlenstoff	0,17 „
„ Chloroform	0,4 „	„ Benzol	0,08 „

Auch Essigester ist im Wasser so gut wie unlöslich. Da nun viele Substanzen weit leichter in ihn als in den zumeist verwendeten Äther übergehen, bietet er vor letzterem den Vorteil größerer lösender Kraft unter gleichzeitiger Arbeits- und Materialersparnis. Denn bei der nachherigen Destillation aus dem Wasserbade kann er im Gegensatz zum Äther fast quantitativ wiedergewonnen werden, wodurch auch sein höherer Preis ausgeglichen wird.

Ist die auszuschüttelnde Flüssigkeit von dicklicher Beschaffenheit, oder schwimmen feste Teile in ihr, welche den Ablaufhahn zu verstopfen drohen, so schüttelt man die zu verarbeitenden Flüssigkeiten lieber in einer starkwandigen Flasche durcheinander, gießt nach dem Absetzen das Klare ab und bringt erst zuletzt das Ganze in den Scheidetrichter.

Man kann auf diesem Wege Alkaloide selbst aus Hölzern und ähnlichem ganz gut direkt ausschütteln. So erhielt SALZBERGER[2], als er 1 kg einer mittelfein gepulverten Wurzel mit 300 g Ätzbaryt gut durchmischte und 500 ccm Wasser zugab, ein bequem mit Äther ausschüttelbares Gemisch, und bei Anwendung von 5 kg Äther auf 1 kg Wurzel war nach dreimaligem Ausschütteln die Extraktion eine fast vollständige.

Das Kokain wird aus den getrockneten Blättern von Erytroxylon Coca, einem tief im Innern Perus und Bolivias heimischen und dort kultivierten Strauch gewonnen. Nachdem der Wert des Kokains als Arzneimittel erkannt war, wurden anfangs die trockenen Blätter zu seiner Reindarstellung nach Europa geschickt. Dabei machte man jedoch die unangenehme Erfahrung, daß ihr Kokaingehalt, der anfangs 0,3—0,6 % beträgt, bei dieser weiten Reise oft durch eine Art von Fäulnis völlig zerstört wird. So blieb denn nichts übrig, als das Kokain an Ort und Stelle, so gut es geht, aus den Blättern zu extrahieren, und seine völlige Reinigung erst in Europa zu besorgen. Statt 1000 kg Blätter hatte man jetzt höchstens 6 kg Rohkokain zu transportieren. PFEIFER verfährt dazu in der Art, daß die zerkleinerten Cocablätter mit verdünnter Natronlauge und Petroleum, zwei Stunden in einem geschlossenen Gefäße durchgeschüttelt werden. Die Natronlauge, als starkes Alkali, macht das Kokain, das Alkaloid, aus seinen Verbindungen frei, welches sich seinerseits im Petroleum auflöst. Hernach wird das Petroleum von der wässerigen Flüssigkeit mit den Blättern getrennt und mit Salzsäure versetzt. Dadurch bildet sich das in Petroleum unlösliche salzsaure Kokain, welches sich daher auf diesen Säurezusatz ausscheidet. Es wird abfiltriert, getrocknet und als solches nach Europa versendet, wo es durch Umkristallisieren in den Zustand völliger Reinheit übergeführt wird.

Versetzt man den wässerigen Auszug von Tabakabfällen mit Alkali, schüttelt ihn mit Petroläther aus und versetzt diesen mit Oxalsäure, so fällt nach PARENTY[3] sofort fast reines oxalsaures Nikotin aus.

[1] *B.* 31. 2670. — [2] *Ar.* 1890. 466. — [3] *Cr.* 119. 1274.

Nachdem Arbeiten von BAEYER u. VILLIGER[1] gezeigt hatten, daß Ketone nach Art von Basen reagieren, hat WEISSGERBER gefunden, daß man sie daraufhin auch nach Art von Basen mit Hilfe von verdünnten Säuren aus wasserunlöslichen Solventien auszuschütteln vermag. Er verarbeitete speziell Rohbenzol auf seinen Gehalt an Ketonen. Doch scheint dieses eine Gewinnungsweise zu sein, die auch unter anderen Verhältnissen zur Abscheidung von Ketonen mag dienen können. Sie gestattet die Verarbeitung beliebig großer Quantitäten ohne umständliche Apparatur, wobei so verfahren wurde, daß 1000 kg Schwerbenzol mit 4 Prozent Schwefelsäure von 60° B. ausgeschüttelt wurden. Stärkere Säure kann hier nicht zur Anwendung gelangen, weil sie enorm verharzend auf die ungesättigten Substanzen des Rohbenzols wirkt. Die Schwefelsäure wurde nach dem Extrahieren mit Wasser verdünnt, worauf ein durchgeleiteter Dampfstrom die von ihr gelösten Ketone ausblies. Es wurden so 700 ccm Rohöl erhalten, welche beim nochmaligen Übertreiben mit Wasserdampf von etwas schwer flüchtigen Bestandteilen (Kondensationsprodukten?) befreit, getrocknet und mit ca. $^1/_3$ ihres Gewichtes an Phenylhydrazin (siehe im Abschnitt „Acylieren usw.") 3—4 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt wurden. Nachdem hierauf im Dampfstrom alles nicht in Reaktion getretene Öl, sowie überschüssiges Phenylhydrazin übergeblasen waren, hinterblieben die Phenylhydrazone als rotbraunes Öl in einer Quantität von 25 $^0/_0$ des Ausgangsmaterials. Die Zerlegung der Hydrazone mit verdünnter Salzsäure im Dampfstrome verlief wiederum nicht ganz glatt, sondern unter etwas Harzbildung; immerhin konnten so 33 g Ketone gewonnen werden, von denen speziell das Acetophenon in Form seiner p-Bromphenylhydrazinverbindung identifiziert wurde.

Ausschütteln emulgierender Flüssigkeiten.

Wird die Flüssigkeit durch das Schütteln emulsionsartig, so daß sie sich nicht wieder in zwei Schichten trennen will, so kann man dies oft erreichen, wenn man entweder mehr Lösungsmittel oder mehr Wasser zugibt, je nachdem die Probe im Reagenzglas entscheidet. In Fällen, in welchen Äther die Emulsion veranlaßt, hilft oft die Zugabe von Alkohol, wonach das Gemisch von Alkohol und Äther sehr bald klar obenauf schwimmt, wie denn überhaupt alkoholhaltiger Äther[2] in sehr vielen Fällen nach des Verfassers Erfahrungen dem alkoholfreien bei Extraktionen vorzuziehen ist. Geht also eine Substanz schwer in den Äther über, oder tritt Emulsionsbildung auf, so gießt man ein wenig Alhohol zum Gemisch und schüttelt von neuem.

Nach SCHRÖDER[3] erleichtert beim Ausschütteln mit Essigester die Zugabe von Kochsalz oder Ammonsulfat[4] zur wässerigen Lösung die Trennung der Schichten, andere empfehlen für den Zweck Chlorcalcium. Auch SCHULZE und LIKIERNIK[5] beseitigten, als es sich um Extraktion einer stark alkalischen Flüssigkeit mit Äther handelte, die auftretende Emulsion durch Zugabe von festem Kochsalz.

Merkwürdigerweise ist hinwiederum die Zugabe von Äther andererseits manchmal imstande, wässerige Emulsionen aufzuheben; so teilen KRÄMER und SPILKER[6]

---

[1] *B.* 34. 2684. — [2] *Z.* 7. 162. — [3] *Z.* 3. 325. — [4] *B.* 28. 740.
[5] *Z. P.* 15. 147. — [6] *B.* 24. 2788.

mit, daß beim Auswaschen synthetisch gewonnener Schmieröle mit Wasser, ganz wie bei Schmierölen überhaupt, sich leicht Emulsionen bilden, die sich selbst nach tagelanger Ruhe in lauer Wärme nicht trennen, aber durch Zusatz von Äther überwunden werden.

Es gibt jedoch Flüssigkeiten, die sich infolge von Emulsionsbildung auf keine Art ausschütteln lassen; dahin gehören die meisten Tier- und Menschenharne* ganz gleich, ob man sie direkt, oder nach Zugabe von Säure oder Alkali auszuschütteln versucht. Schwach angesäuerte Kaninchenurine erstarren z. B. beim Schütteln mit Äther öfters geradezu zu einer Gallerte.

Daher hat sich in den physiologisch-chemischen Laboratorien allmählich eine ganz bestimmte Praxis der Harnverarbeitung herausgebildet, die auch mutatis mutandis oft genug bei sonstigen zu Emulsionsbildungen Veranlassung gebenden Flüssigkeiten nach des Verfassers Erfahrungen brauchbar ist.

Man dampft in ihnen zur Entfernung des Wassers die Harne auf dem Wasserbade bis zu einem sirupförmigen Rückstand ein, also fast zur Trockne, und zieht den Rückstand mehrfach mit siedendem Alkohol aus. Das führt man in der Art aus, daß man auf den Rückstand Alkohol gießt, ihn in der offenen Porzellanschale auf dem Wasserbade ins Sieden geraten läßt, worauf man ihn in ein Becherglas abgießt. Dieses Extrahieren wiederholt man meist viermal, worauf die Menge des Alkoholextraktes etwa das $1^1/_2$ fache Volumen vom in Arbeit genommenen Urin betrage. (Das Ungelöste besteht dann fast nur noch aus den anorganischen Salzen des Urins.)

Der alkoholische, in ein Becherglas gegossene Extrakt klärt sich unter Absetzen von Verunreinigungen, oder entsprechend der Tierspezies und ihrer Ernährung von etwas Harnstoff, im Laufe von 24 Stunden so weit, daß er sich leicht filtrieren läßt, ja der von Kaninchen stammende setzt seine harzigen Bestandteile so fest an den Wänden des Gefäßes ab, daß die rötlich gefärbte alkoholische Lösung ohne weiteres von ihnen völlig klar abgegossen werden kann. Der erhaltene Alkoholextrakt wird nun seinerseits möglichst weit eingedampft, der Rückstand mit Wasser aufgerührt und nunmehr dieses wässerige Magma als solches, oder nach dem Ansäuern, bzw. nach Zugabe von Alkali, auch wohl in jedem dieser drei Zustände, mit Äther, Essigester, Amylalkohol usw. ausgeschüttelt, ohne daß jetzt Emulsionsbildung zu befürchten wäre. In eines dieser Lösungsmittel pflegen die Substanzen überzugehen, welche sich z. B. nach Verabreichung von Arzneimitteln oder Chemikalien im Körper der Tiere bilden, und um ihre Gewinnung pflegt es sich zu handeln.

Nur um nicht die Vorstellung aufkommen zu lassen, daß diese fast ausschließlich angewendete Methode der Harnverarbeitung auch die einzig zum Ziele

---

* Anmerkung. Es sei gestattet, hier darauf hinzuweisen, daß Verfasser für die von den Chemikern so arg vernachlässigte, weil von ihnen ganz mit Unrecht für schwer erachtete Analyse des Harns, die doch sicher unter das organisch-chemische Arbeiten fällt, eine „Praxis der Harnanalyse" herausgegeben hat, in welcher zugleich **die künstliche, sehr einfache Herstellung der zu ihrer Erlernung nötigen pathologischen** (von Kranken herstammenden) **Harne angegeben ist,** so daß, auch ohne Beziehungen zu einem Krankenhause, in dieser Analyse völlige Sicherheit durch die hierzu erforderliche unbedingt nötige Übung erlangt werden kann. Die dritte Auflage erschien im Jahre 1905 im Verlage von Leopold Voss, Hamburg. Preis 1 Mk. 20 Pf. Die für die Herstellung der künstlichen pathologischen Harne in Betracht kommenden sechs Sonderreagentien, deren Darstellung für die Chemiker zum Teil nicht gerade bequem ist, liefert jetzt Dr. Göckel, Berlin S.W., Königgrätzerstr. 19.

führende ist, sei noch ein anderes in einem Spezialfall angewendetes Verfahren hier angeführt. So konstatierten SCHMIEDEBERG und HIS[1] den Übergang von Pyridin C_5H_5N in Methylpyridylammoniumhydroxyd $C_5H_5N<^{OH}_{CH_3}$ — eine der merkwürdigsten im Tierkörper beobachteten Synthesen — auf dem Wege, daß sie den betreffenden Harn durch Zugabe von Bleiessig und Ammoniak einer oberflächlichen Reinigung unterzogen und vom Niederschlage abfiltrierten. Aus dem Filtrat entfernten sie den Überschuß des Bleis durch Schwefelsäure, worauf Kaliumquecksilberjodidlösung einen bald kristallinisch werdenden Niederschlag hervorrief, der sich als das Doppelsalz der im Tierkörper entstandenen neuen Base erwies.



Fig. 6. Laboratoriumszentrifuge.

Ein weiteres, und zwar stets bei Emulsionen zum Ziele führendes Mittel, für welches aber in den Laboratorien der nötige Apparat leider oft nicht zur Verfügung steht, ist das Zentrifugieren von Emulsionen. Die Zentrifugalkraft bewirkt meist sehr rasch wieder die Trennung der beiden Flüssigkeiten entsprechend ihrem spezifischen Gewichte. So gelingt auf diesem Wege selbst die Wiederaufhebung der Emulsion, welche man bei starkem Schütteln von Harn mit Amylalkohol im Reagenzglas erhält, die sonst noch nach Wochen nicht eintritt. Die nebenstehend abgebildete Handzentrifuge ist von Warmbrunn, Quilitz & Co., Berlin beziehbar.

Ausschütteln warmer Flüssigkeiten.

Sicherlich wird das Ausschütteln warmer Flüssigkeiten z. B. mit warmem Äther infolge von des letzteren größerer lösenden Kraft rascher, als das Arbeiten mit kalten Flüssigkeiten zum Ziele führen. Dieses für den Großbetrieb empfohlene Verfahren[2], demzufolge 35^0 warme alkalische Flüssigkeiten in Druckgefäßen mit Äther ausgeschüttelt werden sollen, kann wohl mangels geeigneter Apparate und der großen Feuersgefahr nicht in Laboratorien zur Anwendung gelangen. Will man aber im Laboratorium warme Flüssigkeiten warm ausschütteln, so wird man sich des Amylalkohols bedienen. Die mit der Hantierung mit warmem Äther verbundene Feuersgefahr ist auch Ursache, daß man niemals Flüssigkeiten, die mit Äther extrahiert worden sind, weil sie doch so reichlich von diesem gelöst enthalten, unter Abzügen auf Wasserbädern direkt abdampfen soll. Der Abzug wird sich bald mit Ätherdämpfen erfüllen und heftige Explosionen pflegen die schließliche Folge dieser Unvorsichtigkeit zu sein. Hat man solche Flüssigkeiten einzudampfen, so wird man deshalb durch sie, bevor man sie aufs Wasserbad setzt, so lange mittels des Gebläses einen Luftstrom jagen, bis dieser den Äther mit weggeführt hat. Es nimmt das nicht übermäßig viel Zeit in Anspruch. Ist die Flüssigkeitsmenge klein, so wird man sie auf ein siedendes

[1] *A. Pth.* 22. 225. — [2] *D. R. P.* 95622.

Wasserbad, dessen Flamme man soeben gelöscht hat, setzen. Dessen Wärme genügt ebenfalls zur Verdunstung dieser geringen Menge Äther, worauf das eigentliche Eindampfen gefahrlos beginnen kann.

Weitere allgemeine Mitteilungen.

Hat man wässerige Lösungen, welche säurehaltig (Salzsäure, Essigsäure) waren, ausgeschüttelt, und ist die Extraktionsflüssigkeit sauer — sie darf diese Reaktion aber natürlich nicht der auszuschüttelnden organischen Verbindung verdanken —, so gibt man in diese Kaliumhydroxyd, sei es in fester Form oder in Form einiger Tropfen Kalilauge. Vorsichtiger ist es, Natrium- oder Kaliumkarbonat oder Bikarbonat, bzw. Calciumkarbonat[1] zu verwenden. Sind in den Äther organische Säuren übergegangen, so entfernt man die neben diesen vorhandene Salzsäure bzw. Essigsäure so, daß man die ätherische Lösung mit viel Wasser durchschüttelt. Dies nimmt dann die Salz-[2] bzw. Essigsäure[3] fort. Schüttelt man jetzt mit verdünnter Natriumkarbonatlösung z. B., so erhält man eine wässerige Lösung des gesuchten organischsauren Natriumsalzes, so gut wie frei von Natriumchlorid oder Acetat. Weit richtiger wird es aber sein, sich erforderlichen Falles zum Ansäuern der ursprünglichen Lösung der Weinsäure und ähnlicher Säuren zu bedienen, die überhaupt nicht mit in den Äther übergehen.[4]

Über das Vermeiden des „Stoßens" der abzudestillierenden Flüssigkeiten finden wir näheres im Abschnitt „Siedeverzug kochender Flüssigkeiten".

Vertragen ätherische Ausschüttelungen nicht das Abdestillieren des Äthers, sei es in chemischer Beziehung, sei es weil Explosionsgefahr vorliegt, so entfernt man ihn also durch einen starken Luftstrom, oder ist auch das nicht zuträglich, so läßt man ihn freiwillig, oder im Vakuum über Schwefelsäure und Paraffin verdunsten.

Läßt man z. B. auf eine alkalische Diazobenzollösung ein Oxydationsmittel wie Ferricyankalium oder Kaliumpermanganat wirken, so erhält man einen Körper von der Zusammensetzung $C_6H_5 \cdot N_2O_2H$, der anfangs Diazobenzolsäure[5] genannt worden ist. Es ist, wie spätere Untersuchungen gelehrt haben, das vierte mögliche Nitranilin, also dasjenige, bei dem die Nitrogruppe ein Wasserstoffatom der Aminogruppe ersetzt. Siehe das Nähere im Abschnitt „Nitrieren". Man entzieht es der Reaktionsflüssigkeit durch Ausäthern, nach dessen Verdunsten es in Kristallen zurückbleibt. Diese Kristalle, die so durch Abdestillieren des Äthers gewonnen werden, verpuffen aber bereits, wenn die Temperatur des Wasserbads auf ca. 70° steigt. Es ist daher zur Vermeidung einer Explosion notwendig, den letzten Ätherrest freiwillig verdunsten zu lassen.

Hinsichtlich der Explosionsgefahr sei darauf hingewiesen, daß bei der Destillation von Äther an und für sich Explosionen vorkommen. Man schreibt diese einem abnorm hohen Gehalt desselben an Wasserstoffsuperoxyd oder gar Äthylhyperoxyd[6] zu. Solche Explosionen sind aber auch beim Ver-

---

[1] *B.* 25. 3651. — [2] *B.* 24. 2583. — [3] *B.* 25. 950. — [4] *A. Pth.* 26. 242.
[5] *D. R. P.* 70813. — [6] *B.* 25. *R.* 745.

dunsten der letzten Reste von Äther in einer offenen Schale bei etwa 60°, die das mit seiner Hilfe Extrahierte enthielten, beobachtet worden. Sehr ausführliches hierüber hat SCHÄR[1] mitgeteilt.

Nach BÖRRIGTER[2] macht Äther, welcher Wasserstoffsuperoxyd enthält, was häufig der Fall ist, aus Jodkalium Jod frei. Weit empfindlicher ist aber die Probe von WINKLER. Die blaue Lösung des sogenannten kobaltsauren Kaliums wird nämlich durch seinen Wasserstoffsuperoxydgehalt entfärbt, indem das in ihr vorhandene Kobaltoxydul in eine höhere Oxydationsstufe übergeht, welche in Kalilauge unlöslich ist.

Nach BÖRRIGTER gibt längere Zeit mit festem Ätzkali behandelter Äther die Jodreaktion nicht mehr, ebenso ist er ohne Einfluß auf die Kobaltlösung,[3] und da er Stückchen Kalihydrat dann auch nicht mehr gelbbraun färbt, ist er nach dieser Behandlung auch frei von dem diese Färbung verursachenden Aldehyd. Nach ihm ist nach längerem Aufbewahren der Superoxydgehalt des Äthers größer, wenn er in Flaschen mit Glasstopfen als in solchen mit Korkstopfen gestanden hat.

Ich möchte meinen, daß sich der somit für gefahrbringend geltende Superoxydgehalt des Äthers auch durch Schütteln mit Kaliumpermanganatlösung entfernen lassen wird, da sich diese Lösung doch sehr schnell mit Superoxyden umsetzt.

Benutzt man, wegen der großen in Anwendung kommenden Quantitäten Äther, diesen öfters zur Extraktion des gleichen Alkaloids, so wird man ihn nach jedesmaliger Extraktion nicht destillieren, sondern ihm durch Schütteln mit verdünnter Säure, z. B. Schwefelsäure, jedesmal das Alkaloid entziehen, und so zur Neubenutzung tauglich machen. Schließlich wird man die saure Lösung alkalisch machen, und nun aus ihr mit frischem Äther das Alkaloid endgültig ausschütteln, das man nach dem Abdestillieren dieses Äthers zugleich in recht reinem Zustande erhalten wird. Das hier speziell von Alkaloiden Gesagte kann natürlich auf alle alkalischen und sauren zu extrahierenden Substanzen übertragen werden.

Ist das in den Äther übergegangene Produkt mit den Ätherdämpfen sehr flüchtig, wie es z. B. BAMBERGER[4] beim Dekahydrochinolin fand, so destilliert man den Äther nicht direkt, sondern unter Benutzung eines geeigneten Aufsatzes (siehe im Abschnitt Destillieren) ab.

SALKOWSKI[5] fand, was auch noch mitgeteilt sein möge, daß Äther beim Ausschütteln Spuren von Natriumsalzen einzelner flüchtiger organischer Säuren aufnimmt.

Da der Fall nicht ausgeschlossen ist, daß sich die zum Ausschütteln dienende Flüssigkeit, z. B. Äther, von dem in den Äther übergegangenen Produkt nicht durch Destillation trennen läßt, etwa wegen zu nahe beieinander liegender Siedepunkte beider Substanzen, so sei hier die auf einem anderen Wege als dem der Destillation ausgeführte Trennung von Bromäthyl und Äther mitgeteilt. Natürlich wird sich das in dem betreffenden Falle einzuschlagende Verfahren ganz nach dem Verhalten des im Extraktionsmittel

[1] *Ar.* 1887. 623 u. *B.* 28. 2858. — [2] *Z. A.* 25. 98. — [3] *Ch. Z.* 29. 705.
[4] *B.* 23. 1144. — [5] *Z.* 9. 493.

gelösten Körpers richten müssen. Doch kann die hier folgende Methode in gewisser Weise immerhin als Anhaltspunkt dienen.

Stellt man also Bromäthyl durch Einwirkung eines Bromsalzes auf Äthylschwefelsäure dar, so entstehen neben dem Bromäthyl 7—9 % Äthyläther, der sich des fast gleichen Siedepunktes halber durch fraktionierte Destillation nicht vom Bromäthyl trennen läßt. Für manche Zwecke ist aber die Verwendung eines reinen, von Äthyläther freien Bromäthyls unbedingt erforderlich. Dies gilt z. B. für die Darstellung von Nitrophenetol $C_6H_4<{NO_2 \atop O \cdot C_2H_5}$ aus Nitrophenolnatrium und Bromäthyl, wo ein Äthergehalt des Bromäthyls die Ausbeute sehr wesentlich verringert.

Riedel[1] erreicht nun diese somit nötige völlige Trennung des Äthers vom Bromäthyl auf dem Wege, daß er das Gemisch mit Schwefelsäure schüttelt, welche unter Erwärmen den Äther löst, ohne das Bromäthyl zu beeinflussen. Wegen der Wärmeentwickelung arbeitet man entweder in starkwandigen, geschlossenen Glasgefäßen, oder am Rückflußkühler. Zu etwa 40 kg von Äther zu befreiendem Bromäthyl wird portionsweise Schwefelsäure von 1,84 spez. Gew. gefügt und geschüttelt, worauf die durch den aufgenommenen Äther spezifisch leichter gewordene Säure an die Oberfläche steigt. Man gießt nun so lange unter Schütteln portionsweise weitere Säure zu, bis dieselbe wieder ein größeres spez. Gew. hat als das warme Bromäthyl, und infolgedessen zu Boden sinkt. Man verbraucht dazu etwa das der in Arbeit genommenen Menge Bromäthyl gleiche Gewicht Schwefelsäure. Die Trennung erfolgt sodann im Scheidetrichter.

Verhalten und Beschaffenheit von zum Ausschütteln verwendeten Flüssigkeiten.

Wie nicht anders zu erwarten, ist die Löslichkeit der einzelnen Stoffe im Ausschüttelmateriel außerordentlich verschieden; so löst sich 1 Teil Hippursäure bei 20—25° in 200—270 Teilen mit Wasser gesättigtem Äther, während er hierzu nur 16—22 Teile Essigester bedarf. Bunge und Schmiedeberg haben gezeigt, daß man auf diesem Wege die Hippursäure von der Benzoesäure geradezu quantitativ trennen kann. Schüttelt man nämlich eine wässerige Lösung dieser beiden Säuren mit Petroläther aus, so geht in diesen wohl alle Benzoesäure, aber keine Spur Hippursäure über.[2] Und vom Solanin ist festgestellt,[3] daß es aus alkalischer Lösung nur in Amylalkohol übergeht, aber nicht von Äther, Benzol, Chloroform, Essigester oder Petroläther aufgenommen wird. Der Satz, daß Ionen nicht aus Wasser in andere Lösungsmittel übergehen, muß eine Unzahl genauer Trennungsmethoden ermöglichen.

Die eingangs als zum Ausschütteln geeignet bezeichneten Flüssigkeiten sind, wie sie der Handel liefert, zum Teil so wenig rein, daß ihre Beimengungen sehr störend wirken können. Das gilt besonders vom Amylalkohol, über dessen Reinigung wir näheres gleich hier folgen lassen, weil er ein für viele Zwecke sehr geeignetes Ausschüttelungsmittel ist. Dagegen dient er im Gegen-

[1] *D. R. P.* 52982. — [2] *A. Pth.* 6. 237. — [3] *Z. A.* 21. 620.

satz zu den anderen hier in Betracht kommenden Flüssigkeiten, die außerordentlich vielmehr noch zum Umkristallisieren als zum Ausschütteln benutzt werden, wenig zu dem ersten Zweck. Deshalb werden wir die Verunreinigungen, auf welche bei den übrigen zu achten ist, erst im Abschnitt „Kristallisieren" besprechen, wo wir uns mit ihnen wiederum ausführlich zu beschäftigen haben.

Der im Handel befindliche Amylalkohol enthält besonders Beimengungen, die bei der Extraktion sowohl saurer wie alkalischer Flüssigkeiten verharzen, und diese Harze[1] können die Reindarstellung der in ihn übergegangenen Körper bedeutend erschweren. Nach UDRANSKI[2] ist es hauptsächlich Furfurol, welches dem Alkohol diese unangenehme Eigenschaft erteilt. KONEK[3] beobachtete, daß beim Kochen von als rein bezogenem Amylalkohol mit Natrium aus dem Kühler ununterbrochen ein basisches Gas entwich. Als er dieses Gas Salzsäure passieren ließ, vermochte er aus 800 g verarbeitetem Amylalkohol allerdings nur 0,1 g salzsaures Salz zu erzielen. Sehr eingehend haben sich weiter BAMBERGER und EINHORN[4] mit dem Gegenstand beschäftigt. Der Basengehalt des technischen „reinsten" Amylalkohols ist, wie sie fanden, je nach der Provenienz sehr wechselnd. Während sie jahrelang mit einem Präparat gearbeitet haben, welches Basen gar nicht oder spurenweise enthielt, konnten sie aus dem zu anderen Zeiten aus verschiedenen Quellen bezogenen Amylalkohol ungefähr 0,1 $^0/_0$ alkalischer Substanzen extrahieren. Unter diesen basischen Substanzen vermochten sie sicher Pyridin und namentlich 2,5 Dimethylpyrazin

```
                N
                |
  CH\       //  \       /C—CH₃
       
  |             |
H₃C—C/    \\  /    \CH
                |
                N
```

nachzuweisen, neben denen wohl noch ein Gemisch von Homologen dieser Körper vorhanden ist. Das Vorkommen stickstoffhaltiger Substanzen im Amylalkohol hat übrigens jetzt nichts auffallendes mehr. Denn in einer wundervollen Arbeit hat EHRLICH[5] im Jahre 1905 gezeigt, daß die Fuselöle dadurch entstehen, daß die Hefe „Aminosäuren", die neben dem Zucker, (den sie in Äthylalkohol und Kohlensäure überführt), in der gärenden Flüssigkeit vorhanden sind, in „höhere Alkohole" verwandelt. Das Gemisch der beiden Gärungsamylalkohole entsteht aus vergorenem Leucin, also aus Aminokapronsäure.

Zu seiner Reinigung wird man den Alkohol in amylschwefelsaures Kalium überführen, dessen quantitative Darstellung wir im Abschnitt „Estergewinnung" finden, und dieses Salz durch mehrfaches Umkristallisieren reinigen. Zerlegt man es wieder durch fünfstündiges Erwärmen im Wasserbade mit 10 prozentiger Schwefelsäure,

$$C_5H_{11}\cdot O\cdot SO_3H + H_2O = C_5H_{11}\cdot OH + H_2SO_4,$$

hebt hierauf den in Freiheit gesetzten Amylalkohol ab, entsäuert ihn durch Schütteln mit Calciumkarbonat und treibt ihn mit Wasserdämpfen über, so

[1] Siehe z. B. *Zeitschr. f. anorg. Chem.* 16. 1217 (1903). — [2] *Z.* 13. 248.
[3] *B.* 28. 1638. — [4] *B.* 30. 224. — [5] *Zeitschr. f. Zuckerindustrie* 55. 539.

kommt man zu einem Produkt, welches ohne jedwedes Bedenken zum Ausschütteln benutzt werden kann.

Stellt man noch größere Anforderung an die Reinheit des Amylalkohols, so wird man sich des MARCKWALDschen[1] Verfahrens bedienen müssen, das über Amylnitrophtalsäure führt. Es ist bekanntlich die erste Methode, die die Darstellung von völlig einheitlichem aktivem Amylalkohol ermöglicht hat, ihn somit in chemischer Reinheit darzustellen gestattet. Wir finden die Beschreibung derselben im Abschnitt „Trennung isomerer Verbindungen".

Der Amylalkohol dient bekanntlich auch viel zur Gewinnung von Alkaloiden, namentlich jenen geringen Mengen, um die es sich in Vergiftungsfällen zu handeln pflegt. USLAR und ERDMANN[2] zeigten zuerst, daß die freien Pflanzenbasen in ihm, besonders wenn er im heißen Zustande zur Verwendung gelangt, meist sehr leicht löslich sind — da er erst bei 132° siedet, kann man mit ihm, im Gegensatz zum Äther, Schwefelkohlenstoff usw., ohne weiteres heiße wässerige Lösungen behandeln — und andererseits zeigten sie, daß eine amylalkoholische Lösung selbst an große Quantitäten Wasser, zumal wenn dieses alkalisch reagiert, nichts von dem Alkaloid abgibt. Da weiter aber die salzsauren Alkaloide in Amylalkohol schwer löslich sind, können hernach die Pflanzenbasen schon durch einfaches Schütteln mit salzsäurehaltigem Wasser ihm leicht und vollständig wieder entzogen werden, was ihre Reindarstellung gerade mit seiner Hilfe zu einer so bequemen macht (siehe auch im vorangehenden die Darstellung des Kokains).

Läßt sich das in den Amylalkohol Übergegangene nicht durch Durchschütteln mit saurem oder alkalischem Wasser erhalten, so destilliert man ihn zur Gewinnung der in ihm gelösten Substanz mit Wasserdampf über oder aus einem Öl- oder Metallbad ab. Die letztere Operation führt man auch wohl im Vakuum aus.[3]

Die Brauchbarkeit des Phenols als Ausschüttelungsmittel wird in den Laboratorien weniger ausgenutzt, als sie es verdient. Dagegen scheint das Verfahren in der Technik eine größere Rolle zu spielen.

Wie BERNTHSEN[4] mitteilt, gewinnt man Methylenrot aus den Methylenblau-Mutterlaugen, indem man sie mit Phenol ausschüttelt. Aus der mit Alkohol und Äther versetzten Phenollösung fällt es hernach als eine kristallinische Masse aus, die durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt werden kann.

Auch Diazokörper[5] kann man mit Phenol ausschütteln. Versetzt man eine Lösung von 10 kg Anilin in 30 kg mit 100 l Wasser verdünnter Salzsäure mit einer Lösung von 7,5 kg Natriumnitrit in 15 l Wasser, so läßt sich das entstandene salzsaure Diazobenzol mit Phenol ausschütteln. Zum ersten Ausschütteln verwendet man 30 kg, hernach noch dreimal je 10 kg Phenol. Diese Lösungen von Diazokörpern halten sich nur einige Tage. Nach dieser Zeit, oder sogleich beim Erwärmen, treten Umlagerungen unter Entweichen von Stickstoff ein (siehe auch im Abschnitt „Diazotieren").

[1] *B.* 34. 485. — [2] *Ann.* 120. 121. — [3] *B.* 24. 513. — [4] *Ann.* 251. 5.
[5] *D. R. P.* 58001.

Pyridin soll nach CREMER[1] zum Ausschütteln von Harn dienen können. Es gelingt nach ihm auf diesem Wege, demselben viel Farbstoff zu entziehen, was manchmal von Interesse sein mag gegenüber den sonst für diesen Zweck brauchbaren Methoden, die ihn alle mehr als diese Verfahren modifizieren.

Alkohol als Extraktionsmittel scheint bisher nur vom Verfasser angewendet worden zu sein, obgleich allein der Alkohol im Gegensatz zu allen sonst üblichen Extraktionsmitteln organischsaure Kaliumsalze mit größter Leichtigkeit aus mit viel Pottasche versetzten wässerigen Lösungen auszieht. Vom Verfasser[2] wurde Menschengalle mit einem bedeutenden Überschuß an 6 prozentiger Kalilauge 24 Stunden lang gekocht, um aus den gepaarten Gallensäuren das Glykokoll und Taurin abzuspalten. Alsdann wurde durch Einleiten von Kohlensäure in die Flüssigkeit das freie Alkali abgestumpft und die Lösung auf dem Wasserbade möglichst eingedampft. Dem dickflüssigen Rückstand entzieht 90 prozentiger Alkohol in dreimaliger Extraktion im Scheidetrichter die organischsauren Kaliumsalze quantitativ. Denn die wässerige Lösung gibt alsdann nach dem Verdünnen auf Säurezusatz keine Spur mehr eines Niederschlages von Cholalsäure, Fettsäuren usw., die sich dagegen alle als Kaliumsalze gelöst im Alkohol finden.

Im vorstehenden finden wir Angaben über:

Bäder.

Wasserbäder.
Ölbäder usw. und Metallbäder.
Doppeldrahtnetze. Siedetrichter. Trockene Bäder. Luftbäder.

Wasserbäder.

Um Körper gleichmäßiger, als über der freien Flamme möglich ist, zu erwärmen, bedient man sich der Bäder. Diese dienen also dazu, die direkte Wirkung des Feuers auszuschließen, um so ein übermäßiges Erhitzen der Substanzen und Zerspringen der Gefäße möglichst zu vermeiden.

Man benutzt Wasserbäder, Kochsalz-, Salpeter- und Chlorcalciumbäder. Diese letzteren greifen auf die Dauer Kupfer stark an, so daß man wenigstens mit der Chlorcalciumlösung in emaillierten Töpfen arbeiten muß. Gesättigte

[1] *Z. B.* 36. 124. — [2] *Z.* 19. 564 u. *B.* 27. 1340.

Kochsalzlösungen sieden nach GERLACH[1] bei 108°, gesättigte Natriumnitratlösungen bei 120°, gesättigte Chlorcalciumlösungen nach LEGRAND[2] bei 180°.

Kältemischungen für Bäder, in denen Tiefkühlungen ausgeführt werden sollen, finden wir, wie hier der Übersichtlichkeit halber bemerkt sei, zu Anfang des Abschnittes „Kristallisieren".

Wasserbäder hält man, wenn angänglich, durch einen seitlichen, von der Wasserleitung gespeisten Überlauf, auf dauernd gleichem Niveau, um ihr Trockenbrennen zu verhüten.

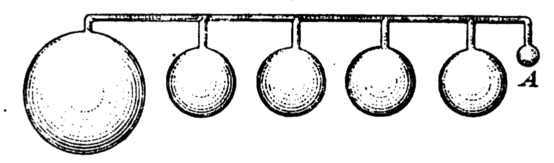


Fig. 7. Wasserbadbatterie (von oben gesehen) nach LASSAR-COHN.

Verfasser hat seit etwa 15 Jahren fünf miteinander verbundene Wasserbäder in der abgebildeten Art, welche die Anordnung sofort verständlich macht, an der Rückwand eines Abzuges stehen, deren Füllung durch den ihnen gemeinschaftlichen Überlauf *A*, dessen genauere Wiedergabe wir auf Fig. 8 finden, besorgt wird. Trotz sehr starker Benutzung genügt bei dem Königsberger Leitungswasser eine vierteljährliche Reinigung vollkommen, um jede Verstopfung auszuschließen.

Die Temperatur eines Bades muß im allgemeinen 20—30° höher als diejenige der Flüssigkeiten, die in ihm zu vollem Sieden erhitzt werden sollen, sein. Daher stammt der Gebrauch, Kolben mit abzudestillierendem Alkohol in das siedende Wasser des Wasserbades zu setzen, weil auf dem Wasserbade, also im Dampfe desselben, kein genügend schnelles Destillieren zu erreichen ist. Kolben dagegen mit Äther setzt man stets nur auf das Wasserbad, weil für sie diese Temperatur mehr als ausreichend ist. Aber Essigester muß man bereits wieder in das siedende Wasser setzen, will man seine Geduld nicht auf eine zu harte Probe gestellt sehen. In das Wasser solcher Bäder tut man gut, ein Tuch zu legen, um das Zerschlagen der Kolben auf dem harten Boden zu vermeiden.

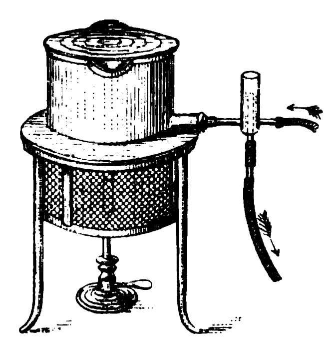


Fig. 8. Wasserbad mit Schutzhülse und Überlauf.

Hat man auf dem Wasserbade Äther und ähnliche leicht Feuer fangende Stoffe abzudampfen, so läßt man, um Entzündung zu vermeiden, die Flamme, welche das Bad erhitzt, innerhalb eines engmaschigen Drahtnetzes brennen, wie es nebenstehend abgebildet und bei den DAVYschen Sicherheitslampen seit etwa 100 Jahren im Gebrauch ist.

Hat man wässerige Lösungen im Wasserbade auf die Temperatur von 100° zu erhitzen, ohne daß Wasser aus ihnen abdunsten soll, so kann man sich der nicht gerade bequemen Einschlußröhren, oder der Verschluß-

[1] *Z. A.* 26. 427. — [2] *Ann.* 17. 34.

flaschen, wie sie für Selterwasser und Bier jetzt üblich sind, bedienen. Wenn es sich jedoch um quantitative Zwecke handelt, wird das Verfahren KÜSTERS[1] vorzuziehen sein, wie er es bei Gelegenheit der quantitativen Bestimmung aromatischer Kohlenwasserstoffe mittels wässeriger Pikrinsäurelösung (siehe im speziellen Teile des Buches den Schluß des Abschnittes „Acylieren") vorgeschlagen hat. Ein nicht zu dünnwandiger Kolben wird mit einem guten Kautschukstopfen verschlossen, durch dessen Durchbohrung eine etwa 7 cm lange Röhre geht, die ohne große Mühe verschoben werden kann, und am unteren Ende zugeschmolzen ist. Etwa $1^1/_2$ cm oberhalb dieses Endes ist ein kleines, seitliches Loch eingeblasen, so daß die Flasche durch dieses hindurch ausgepumpt werden kann, wenn die Röhre genügend tief eingeschoben ist. Nach vollendetem Evakuieren zieht man, während die Pumpe noch wirkt, alsdann die Röhre so weit empor, daß das zugeschmolzene Ende mit der unteren Fläche des Stopfens abschneidet, wodurch die Kommunikation des Flascheninnern mit der Umgebung unterbrochen wird. Paßt alles gut, und hat man Stopfen und Röhre beim Einsetzen schwach angefeuchtet, so hält die Flasche die Leere tagelang unverändert, so daß man sie auf dem Wasserbade erhitzen kann, ohne daß Überdruck in ihr entsteht. Nach dem Erkalten läßt man durch Hinunterschieben der Röhre wieder Luft in die Flasche eindringen, bevor man sie öffnet.

Ölbäder usw. und Metallbäder.

Höhere Temperaturen als mit Wasserbädern erreicht man mit Toluol-, Öl-, Paraffin-, Glyzerin-, Diphenylamin-[2] oder Schwefelsäurebädern. Schwefelsäurebädern setzt man auch Kaliumsulfat zu, worauf man sie bis zu Temperaturen von 360° benutzen kann, siehe näheres darüber im Abschnitt „Schmelzpunktbestimmungen". Die Diphenylaminbäder gestatten bis zu Temperaturen von 310° zu gehen. Glyzerinbäder bleiben bei Temperaturen von 160—170° länger durchsichtig als Öl- oder Schwefelsäurebäder.

Will man in derartigen Bädern eine andauernd gleich bleibende bestimmte hohe Temperatur für längere Zeit herstellen, so muß man in die Heizflüssigkeit einen Regulator[3] tauchen lassen, der die Gasflamme reguliert, und das Bad mit einem mechanischen Rührer versehen. Zur Vermeidung der übermäßigen Abkühlung der Oberfläche des heißen Materials sind sie auch mit einem Deckel zu versehen, der die nötigen Arbeitsöffnungen besitzt. Bei Metallbädern, zu denen wir jetzt übergehen, sind wegen der guten Leitungsfähigkeit der Metalle für Wärme derartige Sondervorrichtungen nicht nötig, sondern ein einfacher Gasregulator genügt. So z. B. der von GIROUD angegebene, der sich infolge seiner einfachen Konstruktion und seiner Unzerbrechlichkeit, da er ganz aus Metall hergestellt ist, sehr bewährt. Er besteht aus einer Messingkapsel A, auf welche ein Deckel B aufgeschroben ist. In dieser Kapsel befindet sich eine leichte Metallglocke, die oben seitlich eine kleine Öffnung und zentral einen konischen Stift trägt, der in die vom Deckel aus das Gas abführende

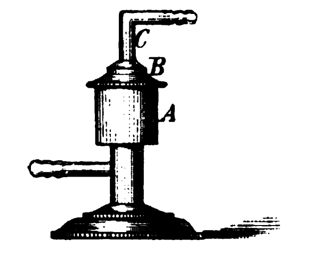


Fig. 9. Gasdruckregulator nach GIROUD.

[1] *B.* 27. 1102. — [2] *B.* 32. 1277. — [3] *B.* 35. 1987.

Leitung C hineinragt. Für den Gebrauch werden nach Abschrauben des Deckels 10 ccm Glyzerin in die Metallkapsel A gegossen, die nun die untere Seite der Metallglocke abschließen, unter welche das Gas gelangt. Durch die kleine seitliche Öffnung in ihr strömt letzteres weiter. Sobald aber mehr Gas ankommt, hebt es die Metallglocke stärker. Infolgedessen schließt der auf ihr sitzende konische Stift die Weiterleitung in stärkerem Maße, und so erfolgt die Regulierung.

Den vorher genannten Bädern sind Metallbäder auch deshalb vorzuziehen, weil bei ihnen die übelriechenden bzw. scharfen Dämpfe der Heizflüssigkeiten fortfallen. Man hat bei ihrer Anwendung nicht nötig, unter Abzügen zu arbeiten. Sie bestehen aus Metalllegierungen, die sich in einem gußeisernen, mehr weitem als tiefem Topf befinden.

Nimmt man WOODsche[1] Legierung (1—2 Teile Kadmium, 2 Teile Zinn, 7—8 Teile Wismut), deren Schmelzpunkt bei 71° liegt, oder ROOSEsches Metall (2 Teile Wismut, 1 Teil Blei und 1 Teil Zinn) vom Schmelzpunkt 95°, so wird man auch sie schon bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen verwenden können. Andererseits kann man diese Metallgemische in dem gußeisernen Gefäße bis fast zum Glühen erhitzen. Für höhere Temperaturen wird man aber der Billigkeit halber ein Metallgemisch aus 1 Teil Blei und 1 Teil Zinn, das bei 200°, oder geradezu reines Blei, das gegen 300° schmilzt, vorziehen.

SMITH und DAVIES[2] empfehlen beim Arbeiten mit Metallbädern, den in das Metall tauchenden Teil des Kolbens mit Lampenruß zu bedecken, wodurch das Metall ihm beim Herausnehmen nicht anhaftet.

Doppeldrahtnetze. Siedetrichter. Trockene Bäder. Luftbäder.

In zahlreichsten Fällen vermag man an Stelle der im folgenden zu beschreibenden trockenen Bäder für höhere Temperaturen zwei aufeinander gelegte Drahtnetze zu verwenden, die ein weit schnelleres Erhitzen als Bäder ermöglichen. Auch ein solches Doppeldrahtnetz verteilt nach des Verfassers vieljähriger Erfahrung die Temperatur der darunter stehenden Flamme so gleichmäßig, daß ihm selbst große hinaufgestellte Bechergläser, an deren gefahrloses Kochen auf einem Einzeldrahtnetz gar nicht zu denken ist, niemals gesprungen sind.



Fig. 10. Siedetrichter nach BABO.[2]

Weiter sind die Siedetrichter nach BABO sehr zu empfehlen, wenn es sich um das Erhitzen von Kolben handelt. Die Kolben kommen hierbei in einen Trichter aus Eisenblech zu stehen, dessen Wand mit Asbestschnüren ausgekleidet ist, die einerseits das Zerbrechen des Kolbens hindern, andererseits den aufsteigenden Flammgasen Platz geben. Unten ist der Trichter durch eine entsprechend hineingelegte Blechplatte ungefähr geschlossen, unter die der Brenner gestellt wird. So trifft die Flamme den

[1] *B.* 27. 875. — [2] *J. Ch.* 1880. 1. 413.

Kolben nicht direkt, sondern nur der von ihr neben der Blechplatte aufsteigende heiße Luftstrom.

Unter trockenen Bädern versteht man Schalen, in welche man gesiebte Gußeisenspäne gibt. Man benutzt sie unter anderem für Rückflußkühler, die tagelang in Arbeit bleiben sollen, auch wenn diese alkoholische bzw. ätherische Lösungen enthalten, weil das Nachfüllen der Wasserbäder, wenn sie auch an und für sich in diesem Falle ausreichen würden, fortfällt. An Stelle der Gußeisenspäne wird auch Graphit und, mit viel geringerem Erfolge, Sand benutzt, weil Sand die Wärme gar so schlecht leitet. Deshalb dürfen Sandbäder nur eine sehr dünne Sandschicht enthalten.

Ganz ausgezeichnet für Zwecke aller Art sind Luftbäder verwendbar, durch die ein heißer Luftstrom zirkuliert, z. B. in der ihnen von Lothar Meyer[1] gegebenen Form. Eine Beschreibung derselben soll hier nicht gegeben werden, da man sie kaum anfertigen lassen, sondern fertig beziehen wird.

Destillieren.

Im nachstehenden finden wir Angaben über:

Einfaches Destillieren nebst Kühlvorrichtungen.
Fraktioniertes Destillieren nebst Mitteilungen über die hierbei verwendbaren Thermometer.
Fraktioniertes Destillieren mit Kolonnenaufsätzen (Siederöhren).
Rückflußkühler.
Destillieren im Wasserdampfstrom.
Destillieren im überhitzten Wasserdampfstrom.
Fraktioniertes Destillieren im Wasserdampfstrom.
Destillieren im Alkohol- oder Ätherdampfstrom.
Trockenes Destillieren.
Allgemeinverhalten von Salzen sowie der Xanthogensäureester beim trockenen Destillieren.
Destillieren im luftverdünnten und luftleeren Raume.
Tiefe des Minderdrucks während des Destillierens nebst Regulieren des Vakuums.
Luftpumpen.
Fernhalten der Feuchtigkeit vom Destillierraum.
Sicherheitsvorrichtungen.
Manometer (Vakuummeter).
Destillierkolben für Vakuumdestillationen.
Vorlagen für Vakuumdestillationen.
Fraktioniertes Destillieren im luftverdünnten Raum.
Destillieren im direkt hergestellten Vakuum des Kathodenlichts.
Destillieren unterhalb 0,3 Millimeter Quecksilberdruck.
Erzeugen hoher und höchster Vakua für Destillationszwecke ohne starkwirkende Luftpumpen mit und ohne Anwendung von flüssiger Luft.
Destillieren unter Überdruck.

Das einfache Destillieren nebst Kühlvorrichtungen.

Zweck des Destillierens ist die Trennung flüchtiger von nicht flüchtigen Körpern. Zweck des fraktionierten Destillierens ist die Reindarstellung von Körpern durch ihre Ausführung unter genau eingehaltenen Bedingungen.[1]

[1] Besondere Vorsichtsmaßregeln, welche die Reindarstellung von destilliertem Wasser erfordert, finden sich in den „*Untersuchungen über die chemischen Proportionen*" usw., von Stas, übersetzt von Aronstein. Leipzig 1867, S. 110, sowie auch *B.* 24. 1492 angegeben.

Zu destillierende Flüssigkeiten erhitzt man in einer gläsernen oder metallenen Retorte, bzw. einem solchen Kolben. Dabei zeigt sich oft die Erscheinung des Siedeverzuges. Die Methoden, nach denen man sich dagegen zu schützen pflegt, finden wir später im Abschnitt „Siedeverzug kochender Flüssigkeiten" besprochen.

Man benutzt im Laboratorium im allgemeinen die nach LIEBIG benannte Kühlvorrichtung zum Verdichten der bei der Destillation übergehenden Produkte. Doch ist der „LIEBIGsche Kühler", wie KAHLBAUM[1] nachgewiesen hat, nicht von LIEBIG sondern von WEIGEL erfunden worden, der ihn in seiner im Jahre 1771 erschienenen Dissertation beschrieben hat.

Retorten, die bei oberhalb 200° siedenden Flüssigkeiten zumeist den Kolben vorzuziehen sind, verbindet man mit Kühlern mittels eines Vorstoßes, durch den vermieden wird, daß die übergehenden Gase längere Zeit mit Kork oder Kautschuk in Berührung kommen.

Kommen an Destillierapparaten Verbindungsstellen vor, deren Dichtung durch organisches Material ausgeschlossen ist, so bewerkstelligt man diese nach VORLÄNDFR und SCHILLING[2] durch einen Stopfen aus Asbest-Wasserglas. Zur Verbindung einer Retorte z. B. mit einer Vorlage wird ein ca. 2,5 cm breiter Streifen aus dünnem Asbestpapier am Rohre mit sirupdicker Wasserglaslösung angeklebt und herumgewickelt, bis der Stopfen die erforderliche Dicke hat; das Ende des Streifens und der Wickelung befestigt man mit wenig Wasserglas. Der Stopfen ist nach 10 bis 20 Minuten langem Trocknen an der Luft zum Gebrauch fertig. Er kann wiederholt verwandt, mit der Retorte eingesetzt, abgenommen werden und gibt auch einen für Vakuumdestillationen (siehe weiterhin) vollkommen ausreichenden Verschluß.

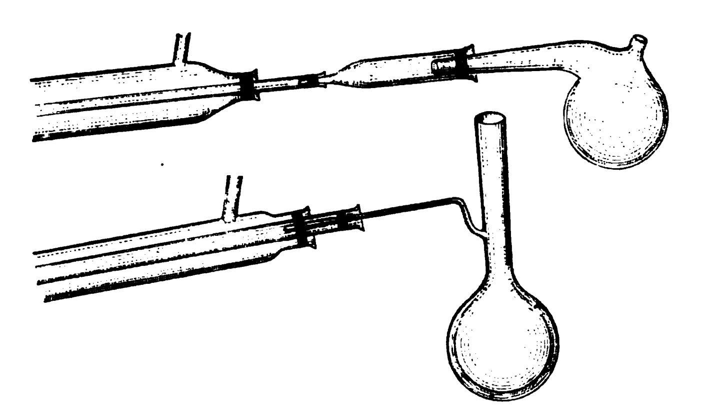
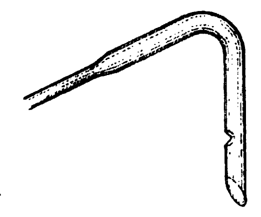


Fig. 11. Verbindung von Retorten und Kolben mit Kühlern.

Nach HENSGEN[3] kann man abnehmbare Asbestdichtungsringe so herstellen, daß man um ein entsprechend weites Rohr Asbestschnur, die man mit einer ganz dünnen Gipslösung getränkt hat, wickelt und mäßig zusammendrückt. Nach dem Trocknen hält der so entstandene Ring gut zusammen.

[1] *B.* 29. 69. — [2] *Ann.* 310. 372. — [3] *Ch. Z.* 1893. 395.

An Kolben, aus denen destilliert werden soll, schmilzt man womöglich ein seitliches, anfangs aufwärts gebogenes Rohr an, wie Fig. 11 zeigt, welches ihre bequeme Verbindung mit dem Kühlrohr gestattet und die Gase ebenfalls im großen ganzen vor Berührung mit Kork oder Kautschuk schützt. Die Aufbiegung des Glasrohres verhindert, daß unvorsichtig in den Kolben gegossene Flüssigkeiten während des Eingießens durch das seitliche Rohr abfließen können.


Fig. 12. Destillierrohr.

Stellt man die Verbindung des Kolbens mit dem Kühlrohr durch ein durch den Stopfen des ersteren geführtes, passend gebogenes Glasrohr her, so schneidet man dieses, wie Fig. 12 zeigt, schief ab, und damit die sich an dasselbe anhängenden Tropfen nicht vom Destillat mit übergerissen werden, sondern in den Kolben zurückfallen, versieht man es ein wenig über dem Ende mit einem Loche, welches den Gasen ungehinderten Durchgang gestattet.

Für feinere Untersuchungen muß man bei Destillationen durchaus höhere Apparate, als es Retorten und gewöhnliche Rundkolben sind, anwenden, um nicht durch den teilweise mit über gerissenen Inhalt des zu Destillierenden zu Irrtümer veranlaßt zu werden. Dieses ist jetzt von größtem Interesse bei der quantitativen Bestimmung des Stickstoffs nach Kjeldahl. Hierfür sind deshalb besondere Aufsätze auf die Siedekolben konstruiert worden, von denen wir einige im Abschnitt „Analyse organischer Substanzen" weiterhin beschrieben finden. Einen der seltsamsten Fälle auf diesem Gebiete in der älteren Zeit, von höchstem wissenschaftlichem Interesse, hat Berzelius[1] im Jahre 1830 aufgeklärt.

Gmelin verteidigte damals noch die Ansicht derer, welche die Milchsäure entschieden für Essigsäure hielten, die durch Destillation mit Wasser ganz gereinigt werden könne, indem sie auf diesem Wege in letztere übergehe. Scheele hatte 1780 überhaupt zuerst behauptet, daß in der sauren Milch, deren Sauerwerden man bis dahin auf Essigsäurebildung zurückgeführt hatte, eine besondere Säure, eben die Milchsäure, sich bilde. Gmelin sah in der Milchsäure eine mit einem tierischen Stoff verbundene Essigsäure, und was ihn hauptsächlich zu seiner Annahme veranlaßte, war, daß er bei der Destillation milchsäurehaltiger Flüssigkeiten ein Destillat bekam, welches Lackmuspapier schwach rötete, und nach Zusatz von Barythydrat abgedunstet, schließlich ein Häutchen hinterließ, aus dem Schwefelsäure den Geruch nach Essigsäure entwickelte. Berzelius wiederholte die Versuche, kam auch zum gleichen Resultate wie Gmelin, nur fand er, daß der Geruch von Spuren Salzsäure, nicht Essigsäure herrührte, welche Salzsäure der nicht völlig von dieser freien Milchsäure entstammte. Zur Entscheidung der Streitfrage vermischte er alsdann milchsaures Kalium mit Weinsäure in geringem Überschuß und destillierte das Gemenge mit aller Vorsicht, bis etwa $^9/_{10}$ übergegangen waren. Das Destillat, darauf abgedunstet, gab etwas Milchsäure, und während des völligen Eintrocknens erschienen Kristalle, die bei der Auflösung in Alkohol eine Spur von saurem weinsaurem Kalium zurückließen.

Hieraus geht, wie Berzelius sagt, hervor, wie selten es bei einem so niedrigen Destillationsapparat, wie es eine Glasretorte ist, ganz zu verhindern gelingt, daß eine Portion des feinen Nebels, der aus dem Springen der Bläschen beim Kochen entsteht, mit den Wasserdämpfen in den Retortenhals und von da ins Destillat übergerissen wird. Erst beim Umdestillieren verlor dann sein Destillat jede Spur von Säure und Kaliumbitartrat, was nicht hätte geschehen können, wenn in ihm Essigsäure vorhanden gewesen wäre, womit er gezeigt hatte, daß Milchsäure durch Destillieren nicht in Essigsäure übergehen kann.

Um die Liebigschen Kühler bequem mit der Retorte oder dem Kolben verbinden zu können, darf das innere Kühlrohr nicht zu eng sein, was auch

[1] *Poggend. Ann.* 19. 26.

deshalb nötig ist, weil die Wirkung des Kühlers von der Größe der kühlenden Oberfläche abhängt. Will man die zu kühlenden Gase möglichst an die Kühlerwandungen drücken, so legt man in das Kühlrohr ein engeres Rohr von passender Dimension, welches an beiden Seiten zugeschmolzen ist. Damit es nicht der Länge nach aufliegt, trägt es an verschiedenen Stellen Höcker. Um sein Durchfallen durch das weite Kühlrohr zu vermeiden, ist dieses am unteren Ende einseitig eingedrückt. Selbst verhältnismäßig kurze Kühler, durch welche Ätherdampf großenteils gasförmig durchgeht, getatten nach Einlage einer solchen Röhre, diesen rasch ohne Verlust abzudestillieren. Die etwas unhandliche Länge der graden Kühler hat man mit Erfolg dadurch zu vermindern gesucht, daß man die Kühlfläche des Innenrohres vergrößert, indem man es sich entweder kugelförmig erweitern läßt, oder ihm Schlangenform gibt. Man pflegt diese Kühler in einem Stück aus Glas zu blasen, so daß jede Kautschuckverbindung fortfällt, das Undichtwerden also unmöglich wird.

Die andauernd auftauchenden Versuche Kühler von besserer Wirkung als sie die „LIEBIGsche" Konstruktion ermöglicht, herzustellen, sind jedoch ein nicht zu unterschätzendes Zeichen dafür, daß diese auch in abgeänderter Form nicht allen Anforderungen genügen.

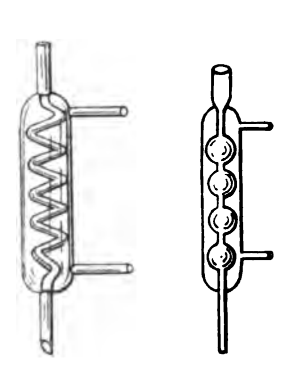


Fig. 13. Abgeänderte Formen LIEBIGscher Kühler.

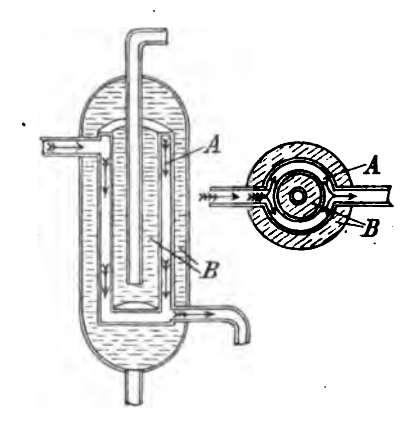


Fig. 14. Metallkühler nach HANFLAND.

So hat HANFLAND[1] zur Kondensation von Ätherdämpfen folgenden äußerst wirksamen und handlichen Metallkühler konstruiert. Die Ätherdämpfe müssen einen sehr engen, nur ca. 2 mm weiten Raum *A* zwischen zwei Zylindermänteln passieren, auf beiden Seiten dieses Raumes werden sie durch fließendes Wasser gekühlt, das oben in den Kühler einfließt, den inneren Zylinder anfüllt, von oben über den äußeren Zylinder läuft, ihn umspült und unten den Kühler verläßt. Dieser Kühler hat eine Höhe von 16 und einen Durchmesser von 4 cm, er wird an einem Stativ befestigt und kann zur Destillation aller solcher Körper verwendet werden, die bei Kühlwassertemperatur flüssig sind.

Weiter sei hier der WALTHERsche[2] Kühler beschrieben, der vielfache Anerkennung gefunden hat.

[1] *Ch. Z.* 1902. 1109. — [2] *Ch. Z.* 1896. 47.

Zur Durchführung ausgedehnter Arbeiten, während welcher zu einem Reaktionsgemisch sowohl Flüssigkeiten hinzufließen sollten, als auch die sich entwickelten Gase aufgefangen werden mußten, wobei zugleich ein häufiges Umschütteln des Kochkolbens notwendig war, konstruierte er folgenden Kühler, welcher mit bester Kühlwirkung große Handlichkeit verbindet.

Er ist sowohl in Metall als auch in Glas leicht herstellbar. Fig. 1 veranschaulicht seine Konstruktion aus Metall. A und BB_1 sind zwei dünne Metallröhren von etwas verschiedenem Durchmesser, die an den Enden B_1 und B verlötet sind. CC sind Rohransätze für den Ein- und Ausfluß des Kühlwassers. Röhrchen D dient zur Abführung von Reaktionsgasen oder der sich beim Anheizen des Kochgefäßes ausdehnenden Luft, wenn bei Verwendung eines Tropftrichters, welcher auf Rohr A aufsitzt, dieses Rohr verschlossen sein sollte. Der Hohlraum zwischen den beiden Röhren A und BB_1 ist der Länge nach von B bis B_1, sowohl vorn wie hinten, durch zwei eingelegte Metallstreifen, die sich bis auf einige Millimeter dem Boden B_1 nähern, getrennt, so daß das bei C einfließende Kühlwasser gezwungen ist, auf der einen Hälfte des Kühlers nach abwärts, auf der folgenden Seite nach aufwärts zu strömen.

Fig. 2 veranschaulicht die Art der Verwendung des Kühlers. Hier ist der Kühler in den Hals des Kochgefäßes eingeführt. Die Benutzung eines Korkes zum Befestigen des Kühlers ist in den weitaus meisten Fällen gar nicht notwendig, der Kühler sitzt vielmehr mit den Röhren C direkt auf dem Rande des Kolbenhalses auf. Der Apparat habe eine Gesamtlänge von 19 cm, die Länge der Kühlfläche sei 16 cm, der äußere Durchmesser 2 cm, die Weite des Rohres A 1,2 cm, das Gewicht dieses Apparats beträgt nur 90 g. Die Weite ist so gewählt, daß der Kühler für die gebräuchlichsten Kolbengrößen verwendet werden kann; während für kleinere Kolben ein verbindendes Glasrohrstück zur Aushilfe herangezogen werden kann, bleibt er andererseits für jede noch so große Kolbenhalsweite bei Anwendung eines entsprechenden Verschlußkorkes benutzbar. Die Kühlfläche ist beträchtlich, da sich die Wirkung der Außenfläche des Rohres BB_1 mit derjenigen der Innenfläche des Rohres A summiert.

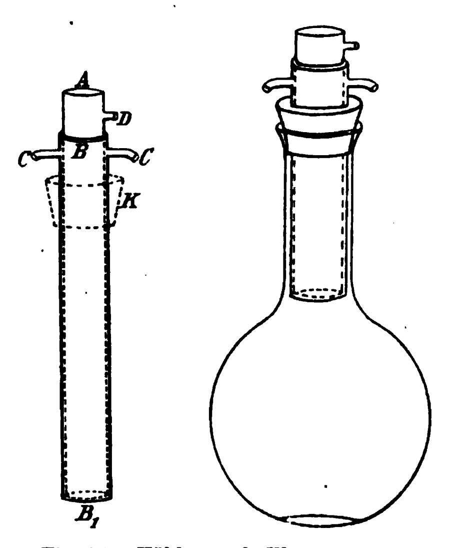


Fig. 15. Kühler nach WALTHER, nebst seiner Befestigung auf dem Kolben.

Die Handlichkeit des Apparats dokumentiert sich dadurch, daß Stative zum Halten des Kolbens unnötig sind, letzterer also stets beweglich bleibt; der Kolben kann mit Kühler leicht umgeschwenkt werden, der Kühler leicht herausgenommen und wieder eingesetzt werden. Wird der Apparat als Abflußkühler benutzt, so ist es notwendig, das Röhrchen D zu verkorken, da sonst die zu verdichtenden Dämpfe Luft ansaugen und solche Mischungen

bekanntlich schwer kondensierbar sind. Die Ausnutzbarkeit des Metallkühlers von den oben angegebenen Dimensionen als Abflußkühler wurde an einer Destillation von Anilin mit Wasserdampf quantitativ gemessen. Der Wasserdampfstrom wurde so forciert, daß das Kondenswasser eine Temperatur von 40° zeigte: innerhalb 16 Min. waren 900 ccm Wasser und 100 ccm verwendetes Anilin total übergetrieben; eine sicher sehr befriedigende Leistung.

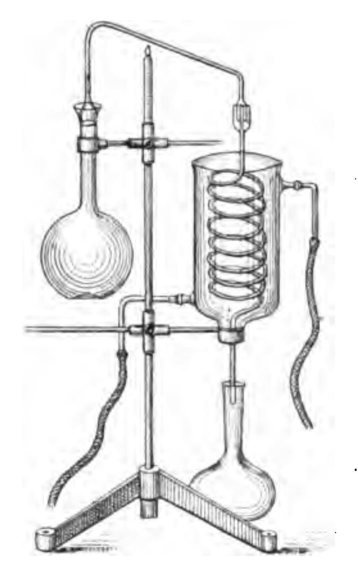


Fig. 16. Kühler für Verwendung von Eis oder Kältemischungen.

Die Ausführung des Kühlers in vernickeltem Messing ist für das Arbeiten im organisch-chemischen Laboratorium vollkommen genügend. Die Konstruktion in Glas ist in bezug auf die Zirkulation des Kühlwassers in einer dem Material angepaßten Modifikation, aber in derselben äußeren Form und nach demselben Prinzip ausführbar. Zu beziehen ist der Kühler von Bender und Hobein in München.

Genügt trotz verstärkter Kühlung Wasser als Kühlflüssigkeit nicht, so pflegt man dem Kühlrohr Schlangenform zu geben, um es auf verhältnismäßig bedeutende Länge in Eis oder Kältemischungen (siehe das Nähere über diese im Abschnitt „Kristallisieren") betten zu können, wie es Fig. 16 wiedergibt. Die daneben vorhandene Einrichtung für Wasser-Zu- und Abfluß weist zugleich darauf hin, daß auch diese schlangenförmigen Kühler wegen ihrer bedeutenden Länge manchesmal mit Wasserkühlung noch brauchbare Resultate geben werden, wo die Liebigschen Kühler bereits versagen.

Fraktioniertes Destillieren, nebst Mitteilungen über die hierbei verwendbaren Thermometer.

Bei fast allen Destillationen ist es nötig, die Temperatur des über der siedenden Flüssigkeit befindlichen Dampfes zu wissen, und alle Siedepunktangaben beziehen sich, falls nicht ausdrücklich etwas anderes gesagt ist, hierauf. Daraus folgt, daß man Thermometer stets so im Destillationsapparat zu befestigen hat, daß sie sich einige Zentimeter über der siedenden Flüssigkeit befinden.

Unter einer fraktionierten Destillation versteht man nun eine solche, bei der immer diejenigen Teile des Destillats getrennt aufgefangen werden, während deren Übergehens das Thermometer gar nicht oder nur innerhalb sehr geringer Grenzen geschwankt hat. Durch genügend oft wiederholtes Destillieren dieser Teile gelangt man schließlich zu einem Produkt, welches, während das Thermometer längere Zeit nicht mehr oder kaum seinen Stand änderte, überging. Man ist dann, abgesehen von verschwindend wenigen Ausnahmen, durch die fraktionierte Destillation zu einem chemisch reinen Destillat gelangt.

Thermometer werden sehr häufig zerbrechen, wenn man sie direkt durch Korke oder Kautschukstopfen schiebt, und noch öfter wird dieses eintreten, wenn man sie nach der Benutzung aus denselben herausziehen will. Um dieses unangenehme Vorkommnis zu vermeiden, bedient sich Verfasser einer an die Stopfbüchsen der Maschinen erinnernden Vorrichtung.

Durch den Stopfen geht eine Glasröhre *a b*, weit genug, um das Thermometer durch sie durchführen zu können. Über das äußere Ende dieses Rohres zieht man ein nicht zu weites Stück Gummischlauch *c*, welches nach dem Durchschieben des Thermometers es nunmehr festhält. Mit dieser Vorrichtung kann man nach vollständiger Montierung der Apparate das Thermometer leicht in dieselben einführen und ebenso leicht nach beendeter Operation aus ihnen wieder entfernen.

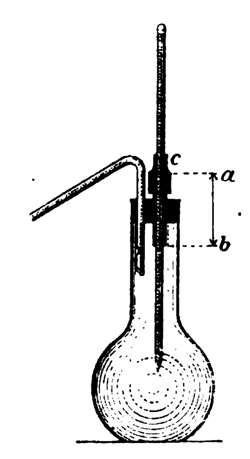


Fig. 17. Befestigen von Thermometern im Stopfen nach LASSAR-COHN.

Hat man komplizierte Destillationsapparate zusammengesetzt, an denen sich schließlich eine oder mehrere Stellen als nicht ganz dicht erweisen, so kann man sich so helfen, daß man mittels der Luftpumpe durch den ganzen Apparat einen schwachen Luftstrom saugt, durch den das Austreten von Dämpfen aus ihm zur Unmöglichkeit wird.

Wenn es sich irgendwie erreichen läßt, nimmt man die Siedepunktbestimmungen der destillierenden Flüssigkeiten so vor, daß sich das Thermometer bis zur angezeigten Temperatur im Dampfe der siedenden Flüssigkeit befindet, indem man Kölbchen mit genügend hoch angeschmolzenem seitlichen Rohr benutzt. Das läßt sich aber nur in den wenigsten Fällen bewerkstelligen; meist wird ein Teil des Thermometers aus dem Dampfe herausragen, und dann ist es nötig, für diesen Teil eine Korrektur anzubringen.

v. BAEYER[1] hat den ausgezeichneten Vorschlag gemacht, diese Korrektur so vorzunehmen, daß man eine Flüssigkeit von ähnlichem, aber genau bekanntem Siedepunkt, in demselben Apparat destilliert. Man eleminiert auf diese Weise nicht nur die Fehler des Thermometers, sondern auch den Einfluß des Barometerstandes. Es wäre wünschenswert, daß Sammlungen derartiger Flüssigkeiten zu kaufen wären, wie man z. B. Härteskalen kauft.

Nach KOPP[2] verfährt man zur Feststellung der nötigen Korrektur folgendermaßen: In den Tubulus der Retorte, in welcher die Flüssigkeit erhitzt werden soll, setzt man vermittelst eines durchbohrten Korkes das Thermometer ein und notiert die Stelle der Thermometerskala während des Destillierens. Ein zweites mittels eines Stativs verschiebbares Thermometer bringt man mit seiner Kugel dicht an die Röhre des eingesetzten Thermometers an die Mitte des Quecksilberfadens, welcher bei der Siedepunktbestimmung in der Thermometerröhre über den Kork herausragt. Zweckmäßig ist es noch, durch einen horizontalen Schirm dicht über dem Kork den Einfluß der Flamme auf die den herausragenden Quecksilberfaden um-

[1] *B.* 26. 233. — [2] *Ann.* 94. 263.

gebende Luft zu vermindern. Der korrigierte Siedepunkt ist dann gleich $T + N(T - t)$, 0,000154, wo T der direkt abgelesene Siedepunkt, t die Temperatur des Hilfsthermometers und N die Länge des herausragenden Quecksilberfadens von der Mitte des Korkes bis zu T ist.

Der Siedepunkt jeder Flüssigkeit hängt aber auch von dem auf ihr lastenden Atmosphärendruck ab. Nach LANDOLT[1] ermäßigt er sich in der Nähe des Normalbarometerstandes für je 1 mm Minderdruck um 0,043°. Zur Zeit ist es mit Unrecht Gebrauch anzugeben, bei welchem Luftdruck der betreffende Siedepunkt bestimmt ist, statt ihn auf den Normaldruck umzurechnen.

STÄDEL und HAHN[2] haben einen Apparat konstruiert, welcher es gestattet, Destillationen und Siedepunktbestimmungen bei beliebig variiertem Luftdruck auszuführen. Bei der Seltenheit derartiger Bestimmungen, abgesehen von den Destillationen im stark luftverdünnten Raume, die weiterhin zu besprechen sind, soll hier nur auf den Apparat hingewiesen werden. Die Angriffe,[3] welche er erfahren hat, haben sie als unberechtigt zurückgewiesen; doch hat SCHUMANN[4] später noch Verbesserungen desselben angegeben.

Thermometer.

Betreffs der Thermometer ist etwa folgendes hier von Interesse. ZINCKE[5] hat zuerst zwecks leichterer Handhabung für höher siedende Flüssigkeiten Thermometer zur Benutzung empfohlen, bei denen die dicht über der Kugel beginnende Graduierung bereits 100° zeigt, wodurch, ohne die Thermometer gar zu lang zu machen, die einzelnen Grade nicht zu nahe aneinander fallen.

GRÄBE[6] hat später kurze Thermometer zu verwenden vorgeschlagen, deren Quecksilberfaden ganz von Dampf umgeben ist, bzw. nur wenig aus diesem herausragt, so daß ihr Fehler äußerst gering wird. Mit jedem beliebigen Thermometer kann man dann auch die korrigierten Siedepunkte erhalten, wenn man es mit vier genau kontrollierten vergleicht, von denen das erste bis 100° ausreicht, bei dem zweiten der tiefste Punkt bei 100°, bei dem dritten bei 216—218° (Siedepunkt des Naphtalins), bei dem vierten, bei 304—306° (Siedepunkt des Benzophenons) liegt. Die Vergleichung ist natürlich unter möglichst ähnlichen Bedingungen vorzunehmen.

ANSCHÜTZ[7] teilt mit, daß er zur Erzielung einer noch größeren Genauigkeit die Thermometerskala auf sieben kurze Thermometer verteilt habe, deren Grade noch in Fünftel geteilt sind, wodurch das Herausragen des Quecksilberfadens aus dem Dampfe siedender Flüssigkeiten wohl immer vermieden werden kann. Solche Thermometerreihen sind von größeren Apparatenhandlungen käuflich zu beziehen.

Wir kommen nunmehr zu jenen seit dem Jahre 1890 erfolgreich durchgeführten Bestrebungen, Quecksilberthermometer auch oberhalb des Siedepunkts des Quecksilbers, also oberhalb 360°, noch in gewöhnlicher Weise verwendbar zu machen. Wir folgen bei diesen Mitteilungen meist den Angaben MAHLKES.[8]

Thermometer gewöhnlicher Konstruktion, bei denen sich in der Kapillare oberhalb des Quecksilbers ein Vakuum befindet, sind nach ihm nur

---

[1] *Ann. Suppl.* 6. 175. — [2] *Ann.* 195. 218. — [3] *B.* 13. 839. —
[4] *Poggend. Ann.* 212. 44. — [5] *Ann.* 161. 95. — [6] *Ann.* 238. 320. —
[7] Destillation unter vermindertem Druck, Bonn 1887, S. 16. — [8] *B.* 26. 1815.

für Temperaturen bis etwa 300° brauchbar, weil das Quecksilber, wenn man sie noch höher erhitzt, in ihnen ins Sieden gerät. Steht das Quecksilber in der Kapillare aber unter Druck, so tritt das Sieden erst bei höherer Temperatur ein, und die Grenze für die Gebrauchsfähigkeit dieser Instrumente kann auf diese Weise erweitert werden. So sind seit dem Jahre 1890 auf Anregung der physikalisch-technischen Reichsanstalt Thermometer aus dem Jenenser Glase 16^{III} hergestellt worden, die bis zur Erweichungstemperatur dieser Glasart, 450°, zuverlässige Angaben liefern. Sie wurden in der Weise hergestellt, daß der Raum in der Kapillare oberhalb des Quecksilbers mit Stickstoff unter gewöhnlichem Atmosphärendruck gefüllt, und die Größe dieses Raumes genau so bemessen wurde, daß beim Erhitzen der Thermometer das emporsteigende Quecksilber den darüber befindlichen Stickstoff so weit komprimierte, um durch den so entstehenden Druck bei 450° noch am Sieden verhindert zu werden.

Bei Anfertigung von Instrumenten für noch höhere Temperaturen muß man aber den Stickstoff unter einem größeren als dem einfachen Atmosphärendruck einführen. Ein Verfahren hierzu ist von SCHOTT[1] angegeben worden. Ein neu hergestelltes Jenenser Glas mit der Bezeichnung 59^{III} gab hierzu die Anregung. Diese Glasart, ein Borosilikatglas, eignet sich ihrer geringen thermischen Nachwirkung wegen besonders zu thermometrischen Zwecken und besitzt überdies eine Erweichungstemperatur, welche um 100° höher liegt, als bei dem Glase 16^{III}.

Aus diesem Glase lassen sich also Thermometer anfertigen, die noch in Temperaturen bis zu 550° Verwendung finden können. In solchen besitzt jedoch das Quecksilber eine Spannung von mehr als 17 Atmosphären, so daß man genötigt ist, den Raum in der Kapillare oberhalb des Quecksilbers unter einem Druck von nahezu 20 Atmosphären mit einem gegen das Quecksilber indifferenten Gase zu füllen, um sein Sieden zu verhindern. Am einfachsten geschieht dies vermittelst flüssiger Kohlensäure, welche nicht nur ein an sich geeignetes Gas ist, sondern zugleich auch bei seiner Entnahme aus Stahlflaschen den Druck in mehr als ausreichendem Maße liefert. Unter Benutzung dieses Hilfsmittels ist es möglich, derartige Thermometer ohne Aufwand großer Mittel und deswegen zu einem verhältnismäßig billigen Preise zu liefern. Auf diese Weise wurden in der Reichsanstalt Instrumente hergestellt, die an Zuverlässigkeit ihrer Angaben gewöhnlichen Thermometern in keiner Weise nachstehen, selbst wenn sie bis 550° erhitzt werden. Erst beim Erhitzen darüber hinaus, bis gegen 560°, wurden die Gefäße derselben so weich, daß sie durch den inneren Druck erweitert und so ihre Nullpunkte um wesentliche Beträge erniedrigt wurden.

Beim Gebrauche solcher Thermometer in den höchsten für diese zulässigen Temperaturen stellt sich jedoch auch hier wieder jener erwähnte Übelstand ein, welcher der Abhilfe bedarf. Man ist zum Zwecke der Ablesung genötigt, einen Teil des Quecksilberfadens aus dem Temperaturbad herausragen zu lassen. Der Faden besitzt also nicht die gleiche Temperatur wie das Gefäß des Thermometers, und dieser Umstand macht eine Korrektur der Angabe des Instruments nötig, welche bei den in Frage kommenden Temperaturen bis 40° betragen kann.

---

[1] *Zeitschr. f. Instrumentenkunde* 1891. 330.

Zu ähnlichen Resultaten wie hier MAHLKE kamen auch MEYER und GOLDSCHMIDT,[1] die ein sehr einfaches Luftthermometer, welches bei chemischen Arbeiten zur Verwendung kommen kann, angegeben haben, indem sie fanden, daß solche neueren unter Druck gefüllten Quecksilberthermometer bei Temperaturen von über 400° eine Korrektion von 29° nötig machten.

Die Verhältnisse, unter denen sich der herausragende Faden befindet, sind nun äußerst wechselnde, so daß die für diese Korrektion aufgestellten älteren Formeln nicht allgemein gültige Werte liefern und nach Anwendung derselben noch Fehler bis zur Hälfte der gesamten Korrektion verbleiben können. Selbst wenn man diese dadurch zu bestimmen sucht, daß man in der Mitte des herausragenden Teils des Quecksilberfadens ein Hilfsthermometer anbringt, verbleiben noch nennenswerte Fehler, da einmal das zweite Thermometer nur ausnahmsweise die mittlere Temperatur des ersten anzeigen wird, und zweitens die Stelle, von der ab der Faden eine andere Temperatur als das Gefäß besitzt, selten genau bestimmt werden kann.

Beide Fehlerquellen kann man nun durch Anwendung eines von MAHLKE[2] angegebenen Hilfsinstruments vermeiden, das die gesuchte Korrektion unmittelbar abzulesen gestattet. Dasselbe besteht in einem Thermometer, welches aus zwei Kapillaren, einer weiteren und einer engeren, zusammengesetzt ist. Die weitere bildet das Gefäß des Thermometers, so daß dieses sich von einem gewöhnlichen Thermometer dadurch unterscheidet, daß bei ihm das Gefäß zu einem Faden in die Länge gezogen ist. An der engeren Kapillare ist die Skala anzubringen, neben welcher man eine Hilfsskala zum unmittelbaren Ablesen der gesuchten Korrektion auftragen kann.

Der Gebrauch des Instruments, das er „Fadenthermometer" genannt hat, gestaltet sich folgendermaßen. Man bringt es neben dem eigentlichen Thermometer so an, daß die Einschnürungsstelle, wo die weitere Kapillare in die engere übergeht, sich etwas unterhalb der Kuppe am Faden des Thermometers befindet. Das Gefäß des Fadenthermometers muß so lang sein, daß sein unteres Ende alsdann noch bis in das Temperaturbad hineinreicht. Zeigt nun das Thermometer unter diesen Umständen die Temperatur T^1 an, das Fadenthermometer aber t^1, so ist die gesuchte Korrektion $(T^1 - t^1)\frac{r}{L}$, wo r die Länge vom Gefäße des Hilfsinstruments in Graden des Thermometers bedeutet und $L = n + T^1 - r$ ist, wenn $\frac{1}{n}\left(= \frac{1}{6080}\right)$ den relativen Ausdehnungskoeffizienten des Quecksilbers im Glase 59^{III} bezeichnet.

Die Größe $\frac{r}{L}$ ist innerhalb weiterer Temperaturintervalle nahezu konstant, so daß auch die gesuchte Korrektion nahezu proportional der Differenz $(T^1 - t^1)$ wird. Trägt man also die Größe $\frac{L}{r}$ neben der Skala des Fadenthermometers, ausgedrückt in Graden desselben, vom Nullpunkt an fortlaufend auf, und bezeichnet die Striche der Teilung fortlaufend mit den Ziffern 0, 1, 2 . . . ., so ist die Korrektion in dieser direkt ablesbar. Man hat nur in der Temperaturteilung die Differenz $(T^1 - t^1)$ der Ablesungen beider Instrumente aufzusuchen, dann gibt der nebenstehende Wert der Hilfsteilung die gesuchte

[1] *B.* 15. 141. — [2] *Zeitschr. f. Instrumentenkunde* 1893. 58.

Größe. Bei Benutzung eines solchen Hilfsinstruments gestaltet sich somit die Bestimmung der Korrektion für den herausragenden Teil zu einer fast mühelosen.

In ganz anderer Weise, nämlich unter Verzicht auf Quecksilber, haben Baly und Chorley[1] ein für hohe Temperaturen brauchbares Thermometer von der Form des althergebrachten Instruments konstruiert. Sie verwenden an Stelle des Quecksilbers die flüssige Natriumkaliumlegierung.

Der Siedepunkt dieser Legierung liegt gegen 700°, der Gefrierpunkt bei − 8°, so daß das Instrument bis zu 650° hin brauchbar ist. Bequemlichkeitshalber wird es erst von 200° an graduiert, und überschreitet so die gewöhnliche Größe nicht. Es ist aus „Resistenzglas" gefertigt, welches Rotglut erträgt, und kann von der Firma Baird und Tatlock, Cross Street, Hatton Garden, London, bezogen werden.

Der Raum oberhalb der Legierung ist mit reinem Stickstoff gefüllt, der auf solchen Druck eingestellt ist, daß, wenn das Gefäß glühend und daher etwas weich wird, der Druck im Innern gleich dem Atmosphärendruck ist.

Wegen einer bei höherer Temperatur zwischen der Legierung und dem Glase eintretenden Reaktion färbt sich das Thermometergefäß dunkelbraun. Die Reaktion findet aber bereits bei der Verfertigung des Instruments statt, wodurch das Glas vor allen weiteren Einwirkungen geschützt ist. Das Thermometer wird nämlich erst graduiert, nachdem es 30 Stunden bei Glühhitze erhalten worden ist. Die eben erwähnte Reaktion ist dann vorüber, und der Zustand des Instruments wird permanent.

Die Graduierung soll sehr genau sein, indem die höheren Punkte durch Eintauchen in die Dämpfe von siedendem Schwefel und anderen Substanzen bestimmt werden. Nur das Gefäß und 9 cm der Röhre werden erhitzt, da der Ausdehnungskoeffizient der Legierung mit der Temperatur wächst und in dieser Weise die Fehler des herausragenden Fadens kompensiert. Die Teilung fällt also überall äquidistant aus.

Die hier angeführten Thermometer für hohe Temperaturen werden wohl im Laufe einiger Jahre durch Thermometer, die statt aus Glas aus Quarz hergestellt sind, verdrängt sein. Reiner Quarz läßt sich nämlich im elektrischen Ofen so weit dünnflüssig schmelzen, daß es geschickten Arbeitern eben noch gelingt, ihn in kleinen Mengen wie gewöhnliches geschmolzenes Glas zu verarbeiten. Um das Jahr 1902 sind die ersten Quarzgeräte aufgetaucht. Nach Siebert[2] eignet sich zur Füllung von Thermometern aus geschmolzenem Quarz (Quarzglas) nur Quecksilber (aber nicht Kalium, Natrium oder Zinn). Wird in dieselben Stickstoff von 20 Atm. Druck gefüllt, so sind sie bis 580° brauchbar. 60 Atm. Druck erhöhen die Brauchbarkeit auf 720°.

Die **elektrischen** Thermometer sind zur Bestimmung hoher Temperaturen ebenfalls sehr bequem verwendbar. Sie kommen zumal für explosive Substanzen in Betracht, da die abzulesende Skala in beliebiger Entfernung aufgestellt werden kann.

[1] *B.* 27. 470. — [2] *Zeitschrift f. Elektrochemie* 10. 158.

Fraktioniertes Destillieren mit Kolonnenaufsätzen (Siederöhren).

Das fraktionierte Destillieren,[1] d. h. also die Trennung von unzersetzt flüchtigen flüssigen Gemischen mit Hilfe der verschiedenen Siedepunkte der in ihnen enthaltenen chemischen Individuen läßt sich durch gewisse Vorrichtungen unterstützen, welche den Kolonnenapparaten der Großindustrie nachgebildet sind. Häufig ist die Trennung überhaupt nur auf diesem Wege zu erreichen.[2]

Auf Veranlassung von V. Meyer hat schon im Jahre 1884 Kreis[3] die besten der damals bereits vorgeschlagenen Apparate auf ihre Wirksamkeit geprüft und ist dabei zu folgenden Resultaten gekommen:

1. Am besten bewährten sich für fraktioniertes Destillieren von Substanzen mit dem Siedepunkt gegen 100° der Linnemannsche Drahtnetzaufsatz und die Hempelsche Siederöhre. Den le Bel-Henningerschen Apparat, welcher den Linnemannschen durch seitlich angebrachte Abflußröhren zu verbessern trachtet, erklärt er für zu kompliziert und in nichts dem ursprünglichen überlegen, denn es sei durchaus kein Fehler desselben, daß man das Sieden öfters unterbrechen müsse, weil die Platindrahtnetze sich mit Flüssigkeit füllen. Durch diesen öfteren Stillstand der Destillation wird nämlich der leichter flüchtige Bestandteil sozusagen abgeblasen, und man erreicht rascher eine Trennung.

Die Hempelsche Vorrichtung besteht aus einer Röhre, die mit Glasperlen gefüllt ist, und verdient, weil sie leicht herzustellen und ganz aus Glas besteht, vielleicht noch den Vorzug vor dem Linnemannschen Aufsatz. Mit dieser Methode erreicht man durch eine Destillation ein Resultat, zu dem man bei Anwendung eines Kolbens ohne Aufsatz zwölf Destillationen braucht.

2. Bei Anwendung des Wurtzschen Glaskugelaufsatzes erreicht man mit sechs Destillationen ebensoviel, wie bei Destillationen aus dem Kolben ohne Aufsatz mit zwölf Destillationen. Die Wirkung des Wurtzschen Aufsatzes wird nicht verändert, wenn man statt zwei vier Kugeln anwendet, oder die Röhre den vier Kugeln entsprechend erweitert.

3. Auch für hochsiedende Körper ist die Destillation aus einem Kolben mit Kugelaufsatz wesentlich besser, als aus einem Kolben mit verlängertem Hals.

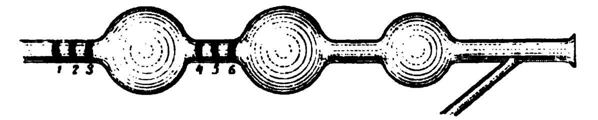
Für geringe Substanzmengen oder solche Körper, welche Kork, Kautschuk usw. angreifen, soll man nach Hantzsch,[4] statt einen besonderen Glasperlenaufsatz auf die Fraktionierkölbchen aufzusetzen, die Glasperlen direkt in den entsprechend verlängerten und verdickten Hals eines Kölbchens füllen und das Hinunterfallen durch ein bis über den Bauch desselben eingeführtes Platin- oder Nickeldrahtnetz verhindern. Auch sonst findet man öfter in der Literatur die Ansicht ausgesprochen, daß Kolben mit längerem, kugelförmig aufgeblasenem Hals solchen mit aufgesetzten Kugeln vorzuziehen sind.

Diese zahlreichen, schon vor 20 Jahren im Gebrauch gewesenen Kolonnenaufsätze haben aber nicht allen Ansprüchen zu genügen vermocht. Es hat

[1] Manche nennen das jetzt gebrochene Destillation. Da wäre es aber wohl richtiger, es „gebrochenes Überziehen“ zu nennen, welch letzteres Wort in unseren neueren Gesetzen, in denen der Begriff Destillieren gebraucht wird, an seine Stelle getreten ist.

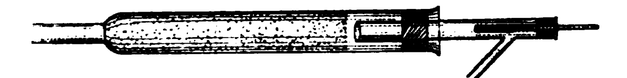
[2] *B.* 22. 607. — [3] *Ann.* 224. 268. — [4] *Ann.* 249. 57.

sich schließlich ergeben, daß ein feineres Fraktionieren nur möglich ist, wenn die Kolonne sich nicht in freier Luft befindet, sondern auch ihrerseits auf einer bestimmten Temperatur gehalten wird. Wir reihen hier einige nach diesem Prinzip konstruierte Apparate an, indem entsprechend der zu lösenden

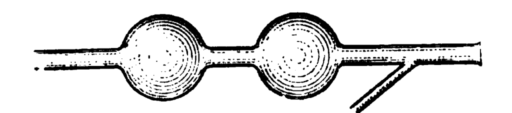


LINNEMANN.
(*1*, *2*, *3*, *4*, *5*, *6* sind kleine Körbchen aus Platindraht.)

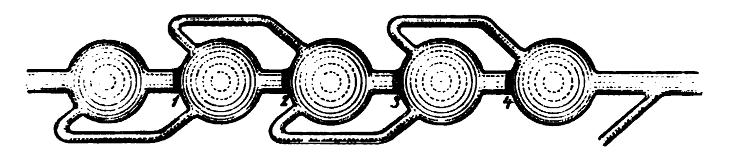
Die Füllung besteht aus Glasperlen.



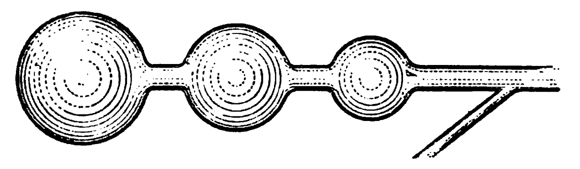
HEMPEL.



WURTZ.



LE BEL-HENNINGER.
(*1*, *2*, *3*, *4* sind kleine Körbchen aus Platindraht.)



Kolben mit Kugelfortsatz.
Fig. 18.

Aufgabe bald der eine, bald der andere vorzuziehen sein, und der von EKENBERG wohl auch besonders hochgestellten Ansprüchen genügen wird.

WINSSINGER[1] erwärmt nur das Innere der Kolonne, läßt dagegen ihre Außenseite ungeschützt. Seinen Zweck erreicht er dadurch, daß er in das

[1] *B.* 16. 2642.

Innere der Kolonne ein unten geschlossenes Rohr hineinragen läßt, durch das während der Destillation Wasser oder Quecksilber in einem sehr langsamen, durch einen Hahn regulierten Strome zirkuliert. Wasser wird bei den unter 100°, Quecksilber bei den höher siedenden Flüssigkeiten verwendet. Die kleinste Abänderung der durchfließenden Menge veranlaßt sofort ein Steigen oder Fallen des Thermometers, und durch passende Regulierung des Zuflusses soll mit voller Sicherheit die Scheidung der Dämpfe bei einer bestimmten Temperatur zu erreichen sein. Aber der Mangel der äußeren Umhüllung mußte sich störend erweisen, und so erklärt es sich, daß nach CLAUDON[1] nicht nur das Umwickeln des inneren Rohrs mit Drahtnetz die Wirksamkeit des Apparats erhöht, sondern daß er bei seiner Anwendung stets vor äußerem Luftzug geschützt aufzustellen ist.

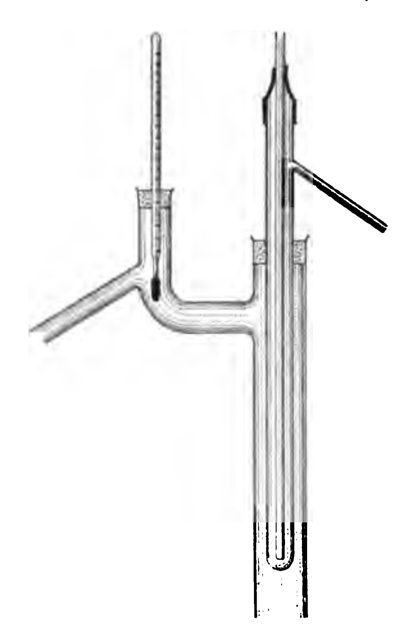


Fig. 19. WINSSINGERS Fraktioniervorrichtung.

Ferner hat sich HOUBEN[2] viele Mühe um eine gründliche Verbesserung des WINSSINGERschen Apparats gegeben, der wenigstens im Prinzip eigentlich so ziemlich allen Ansprüchen genügen müßte. Auch nach ihm ist der Apparat in zahlreichen Fällen von ausgezeichneter Wirkung. Doch hat er noch manche Übelstände und sich deshalb nicht allgemein eingebürgert. So ist z. B. die Regulierung des Kühlwasserstroms, die sich bei den großen Apparaten der Technik, bei der Spiritusrektifikation beispielsweise, erfolgreich anwenden läßt, bei kleinen Apparaten des Laboratoriums kaum genau genug zu erreichen, da etwas zu viel oder zu wenig bei geringen Kühlwassermengen sofort beträchtliche Wirkung hat. Die Anwendung des Quecksilbers endlich ist außerordentlich unbequem und vor allem zeitraubend.

Fertigt man den WINSSINGERschen Apparat aus Metall, z. B. aus Kupfer, so kommt man in vielen Fällen mit Luftkühlung aus, indem man das Abfluß-, in diesem Fall also Absaugerohr mit der Luftpumpe verbindet. Hierbei wird indessen das Absaugerohr schnell so heiß, daß der dasselbe mit der Pumpe verbindende Schlauch zerstört wird. Um dies möglichst zu vermeiden, legte er zunächst um das zu diesem Zweck bedeutend verlängerte Absaugerohr einen dicken kupfernen Hohlzylinder, der die Wärme aufnehmen, verteilen und ausstrahlen sollte. Alsdann ersetzte er diesen kupfernen Zylinder durch einen von Wasser durchflossenen Kühlmantel. Hier mußte aber das Wasser wieder infolge der Leitung des Metalls unmittelbar kühlend auf die destillierende Substanz einwirken. Eine wesentliche Verbesserung wurde daher erreicht, als an Stelle des horizontal mit dem im Kolbenhalse befindlichen Rohre verbundenen Kühlers ein vertikal in diesem Rohre selbst verschiebbarer angebracht

[1] *B. Par.* 42. 613. — [2] *Ch. Z.* 1904. 525.

wurde. Durch diese Änderung wird die dephlegmierende Wirkung des Apparats aufs genaueste regulierbar, da sie nun abhängig wird von der Berührungsfläche des inneren, durch durchströmendes Wasser stets kalt gehaltenen Kühlers mit dem äußeren festumschließenden Mantelrohr, und diese Berührungsflächen durch Auf- oder Abwärtsschieben des Kühlers beliebig geändert werden können. Von wesentlicher Bedeutung ist weiter für die ganze Wirkung des Apparats die Wahl des Metalls des Mantelrohres. Dieses mußte neben großer Wärmeleitfähigkeit möglichste chemische Indifferenz besitzen, um bei der Fraktionierung der verschiedensten Substanzen dienen zu können. Außerdem muß es trotz fester Umschließung des Kühlers die Luft aus- und einströmen lassen, je nachdem der Kühler auf- oder abwärts geschoben wird, da dessen Beweglichkeit sonst durch den Luftdruck gehemmt wird. Allen diesen Bedingungen entspricht nach HOUBEN am besten das Aluminium; der Kühler selbst wird aus Messing gefertigt. Die Verwendung des Apparats ersehen wir genauer aus der beistehenden Figur

Das mit *A* bezeichnete Mantelrohr des Dephlegmators ist in einen doppelhalsigen Destillationskolben eingesetzt, dessen kürzerer, zweckmäßig ziemlich hoch angesetzter Hals das Thermometer trägt. Das Mantelrohr ist, um durch den Stopfen, durch den es in den Hals des Kolbens eingeführt wird, größeren Halt zu finden, oben etwas erweitert und an dieser Stelle im Innern mit Federstreifen versehen, die zur Führung des Kühlers *B* dienen. Dieser Kühler hat die Form des WINSSINGERschen, paßt genau in das Lumen des Mantelrohres und ist von kaltem Wasser in der angedeuteten Richtung durchflossen. Dasselbe Wasser strömt weiterhin durch den kleinen gläsernen Mantelkühler, der über das Abflußrohr des Destillierkolbens geschoben ist und zur Abkühlung des Destillats dient. (Auf der Abbildung sehen wir noch die Vorrichtung *D*. Daraus ist zu erkennen, daß der Apparat auch zu Destillationen im stark luftverdünnten Raume (siehe weiterhin) verwendbar ist. Zu beziehen ist er von HEINZ in Aachen).

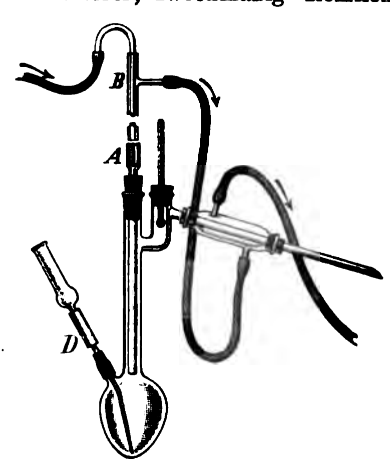


Fig. 20. Vervollkommnete WINSSINGERsche Fraktioniervorrichtung nach HOUBEN.

Wir schließen hieran das neuere 1886 angegebene HEMPELsche Siederohr,[1] welches die Rektifikation, wie sie LINNEMANN anstrebt, mit der Dephlegmation des WINSSINGERschen Apparats in einfacherer Weise als die HOUBENsche Einrichtung zu vereinigen bezweckt. Die zu scheidenden Dämpfe durchströmen den mit Glasperlen gefüllten Rohrteil *A*, in welchem sie durch die *B* durchfließende Flüssigkeit teilweise verdichtet und beim Zurückfließen über die Glasperlen durch die entgegenkommenden Dämpfe rektifiziert werden. Die Dephlegmierflüssigkeit tritt bei *a* in *B* ein, und wird über *b* bei *c* abgeführt. Diese Stromrichtung verursacht, daß sich unten in *B* wärmere

[1] *Ch. Z.* 10. 371.

Flüssigkeitsschichten befinden als oben. Dadurch soll man eine bedeutend bessere Abscheidung der schwerer flüchtigen Bestandteile des Dampfes erreichen, da die rektifizierende Wirkung des Dampfstroms noch dadurch unterstützt wird, daß die an den Flächen von *A* herabfließende Flüssigkeit von kälteren auf wärmere Stellen stößt.

Das Siederohr eignet sich nach HEMPEL ganz besonders für die Trennung von Flüssigkeitsmischungen, die unter 100° versieden, da man in diesem Falle als Dephlegmierflüssigkeit das aus dem Kühler austretende Wasser benutzen kann. Man verbindet einfach den oberen Ablauf des Kühlers mittels Gummischlauch mit *a*. Das Dephlegmierwasser läßt sich dann leicht durch Vermehren oder Vermindern des Zuflusses in den Kühler auf die nötige Temperatur bringen. Doch kann man die Vorrichtung auch für alle anderen Flüssigkeitsgemische benutzen, wenn man für eine geeignete Dephlegmierflüssigkeit (Amylalkohol, Glyzerin u. a.) Sorge trägt.

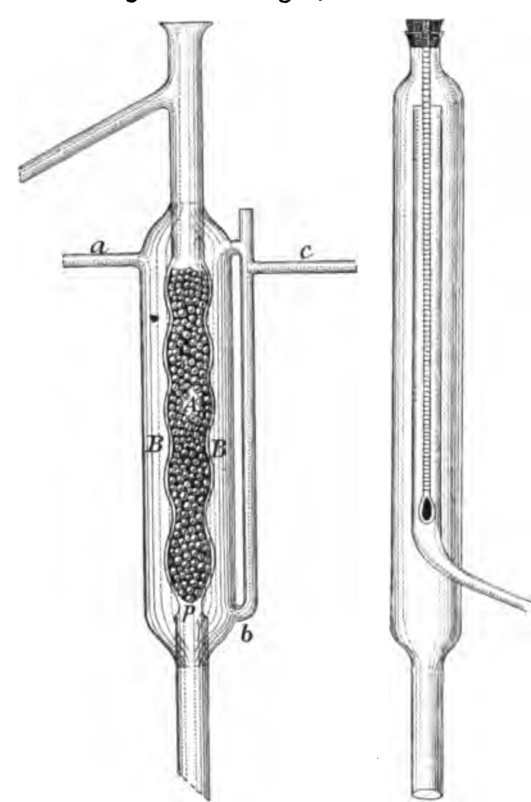


Fig. 21. HEMPELS neues Siederohr. Fig. 22. KAHLBAUMS Siederohr.

Die Wahl der Glasperlen ist für die Brauchbarkeit der Vorrichtung sehr wesentlich. Für leichtbewegliche Flüssigkeiten wählt man Perlen von 4—5 mm Durchmesser, für schwer siedende und ölige solche von 6—7 mm und mehr. Das Platinnetz *P* muß weitmaschig sein.

KAHLBAUM[1] hat im Jahre 1896 nochmals ausführlich darauf hingewiesen, daß bei jeder einigermaßen genauen Siedepunktbestimmung die Anwendung eines doppelten Dampfmantels nötig ist. Er verwendet als diesen Mantel den Dampf der siedenden Flüssigkeit selbst. Das Besondere an seinem „Normalsiederohr" ist, daß nicht das die Dämpfe zuführende, sondern das zum Kühler führende Rohr die Thermometerkugel umschließt. Bei solcher Anordnung können auch bei heftigem Kochen niemals Teilchen der siedenden Flüssigkeit an das seiner ganzen Länge nach von Dampf umspülte Thermometer gelangen. Das Prinzip eines doppelten Dampfmantels ist voll gewahrt, und da das innere Rohr frei hineinragt, ist eine zu starke zum Zerspringen

[1] *B.* 29. 71.

führende Spannung im Glase mit ihren unangenehmen Folgen nicht zu befürchten. Ein weiterer Vorteil ist, daß die mit dem Kork in Berührung gekommene Flüssigkeit an den äußeren Wandungen in den Siedekolben zurückfließt und nicht in die Vorlage gelangt.

EKENBERG[1] stellte im Jahre 1892 fest, daß bis dahin für die fraktionierte Destillation von Flüssigkeiten mit einem höheren Siedepunkt als dem des Wassers, z. B. für 100—250° recht passende Apparate noch nicht konstruiert waren. Es sei zwar nicht unmöglich, z. B. LE BELS Kugelrohr in ein bis auf die gewünschte Temperatur erhitztes Luftbad einzuschließen;

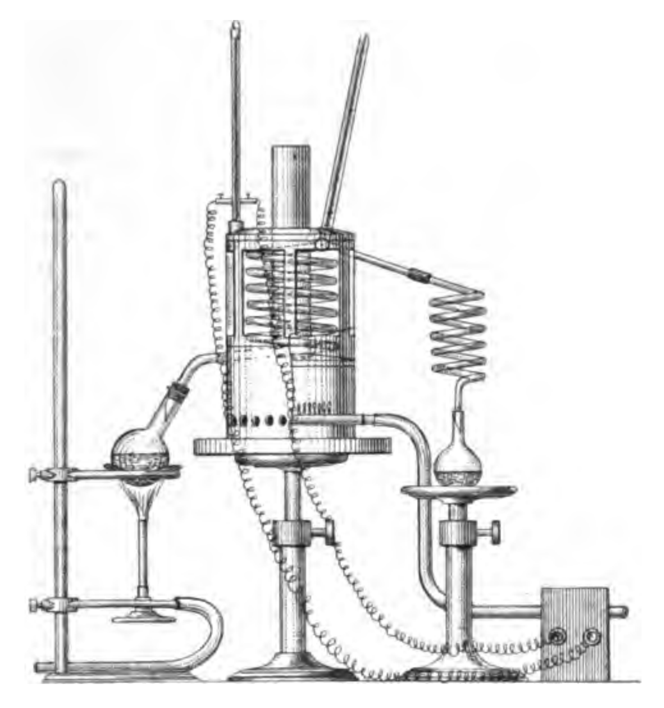


Fig. 23. Siedepunktbestimmung nach EKENBERG.

der Apparat würde dadurch aber sehr kompliziert, und es mache große Schwierigkeiten, die Temperatur genügend zu regulieren und konstant zu erhalten. Deshalb werden gewöhnlich für Flüssigkeiten mit einem höheren Siedepunkte ihm zufolge die einfachen Kolben mit seitlichem Ableitungsrohr benutzt. Wer aber mit diesen Kolben gearbeitet hat, werde wohl erfahren haben, daß es große Schwierigkeiten bereitet, übereinstimmende Resultate bei Kontrolldestillationen zu erhalten, auch wenn dieselben Kolben und dieselbe Flüssigkeitsmenge benutzt werden. Dieses beruhe darauf, daß die Dämpfe einen nicht hinreichenden Weg zu passieren haben, um geschieden zu werden. Seinen Versuchen gemäß muß der Kolbenhals hierzu mindestens 25 cm lang sein. In diesem Falle geht aber die Destillation sehr langsam, besonders bei

[1] *Ch. Z.* 16. 958.

Fraktionen mit höheren Siedepunkten, und eine bedeutende Menge Flüssigkeitsteilchen werde trotzdem mitgerissen.

Wenn man diesen langen Kolbenhals durch ein schrägliegendes Rohr von ca. 4—5 mm Durchmesser und 90 cm Länge ersetzt, welche Dimensionen empirisch gefunden sind — durch Kochversuche mit Flüssigkeiten, denen nicht flüchtige und somit nicht verdampfende Farbstoffe zugesetzt waren — und dieses Rohr in einem Luftbade von bestimmter Temperatur erhitzt, so zeigt sich, daß von den Flüssigkeitspartikeln nichts mitgerissen wird. Das Rohr wird in so schräger Lage gehalten, daß alles, was bei der bestimmten Temperatur kondensiert wird, zurückläuft. Bei konstanter Temperatur im Luftbade wirkt dann dieses lange Rohr auf die Dämpfe vollkommen scheidend. Die Konstruktion des EKENBERGschen Apparats ergibt sich aus der Abbildung.

Das Rohr ist hier als Spirale geformt, mit einem am höchsten Punkte desselben eingeschliffenen Thermometer. Die Glasspirale ist in einem Luftbade eingeschlossen, dessen oberer Teil aus in Rahmen eingefaßten Glimmerscheiben besteht, so daß man die Destillation kontrollieren kann. Die Temperatur wird durch einen elektrischen Thermoregulator in Verbindung mit einem STAHLschen Kontaktthermometer reguliert. Auch durch teilweises Zuschließen des Glasschornsteins kann die Temperatur reguliert werden. Oben hat der Apparat keine Öffnung. Die aufsteigenden warmen Dämpfe müssen vor dem Austritt den unteren Rand des Glaszylinders passieren. Dadurch wird es möglich, die Temperatur im Wärmespeicher bis auf 0,2° zu regulieren. Zwischen dem oberen und unteren Teile des Luftbades findet sich höchstens eine Differenz von 0,5°. Solange die Destillation dauert, soll das Kochen im Kolben genügend rasch sein, damit sich innen etwas von höheren Fraktionen kondensiert und in einem gleichlaufenden Strome zurückfließt.

Für die mit dem Apparat erreichbaren Resultate sei folgendes Beispiel angeführt. 150 g Terpentinöl wurden in einem langsamen Kohlensäurestrom, um Oxydation zu verhindern, fraktioniert und es wurden bei der Destillation *A* und der Kontrolldestillation *B* erhalten:

	Fraktionen	
	A	*B*
Bis 130°	3,19 g = 2,13 Proz.	3,13 g = 2,09 Proz.
Bis 156,5°	nichts	nichts
Bei 156,5—157	132,42 = 88,28 „	131,90 = 87,94 „
Bis 168	nichts	nichts
Bei 168—168,5	2,25 = 1,50 „	3,07 = 2,04 „ usw.

Rückflußkühler.

Sind Substanzen, die selbst oder von denen auch nur ein Teil flüchtig ist, längere Zeit zu erhitzen, so nimmt man das Sieden in einem Kolben oder einer Retorte vor, welche mit einem Kühler so verbunden ist, daß der verdampfte Anteil immer wieder zurückfließen muß. Will man hierbei den Druck im Apparat etwas erhöhen, so verschließt man das Kühlrohr mit einer abwärts gebogenen Glasröhre, welche man bis zu einer gewissen Tiefe in Quecksilber eintauchen läßt. Handelt es sich darum, festzustellen, ob während des Prozesses aus dem Rückflußkühler Gase entweichen, so verbindet man dessen Ende mit einem mit einer geeigneten Flüssigkeit gefüllten LIEBIGschen Kugelapparat.

Andererseits ist es oft erwünscht, das sich bei einer am Rückflußkühler ausgeführten Operation bildende Wasser, trotz der Gegenwart des Kühlers, zu entfernen. Ephraim[1] erreicht das so, daß er um das Steigrohr ein Bleirohr, durch das Dampf geleitet wird, führt. Gabriel[2] bog das Ende eines so hergerichteten Luftkühlrohres abwärts, und die Menge des abtropfenden Wassers ließ zugleich erkennen, wie weit die Reaktion gediehen war. In ganz ähnlicher Weise verfährt Bischoff, um den bei der am Rückflußkühler ausgeführten Verseifung eines hochsiedenden Esters abgespaltenen, leicht flüchtigen Alkohol sofort aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen.[3] Auch arbeitet man so, daß man mit dem aufrecht stehenden Rückflußkühler einen zweiten abwärts gerichteten verbindet und ersteren mit kochendem Wasser gefüllt hält. In einem Patent[4] wird empfohlen, durch die siedende Reaktionsflüssigkeit einen Gasstrom zu leiten, welcher das sich bildende Wasser ununterbrochen mit wegführt, ohne daß ein Rücktropfen zu befürchten ist.

Nach Volhard[5] ist es zweckmäßig, für Retorten, welche lange Zeit am Rückflußkühler auf höhere Temperaturen erhitzt werden sollen, Kaliglas zu wählen und deren Bauch, wie es vor den Zeiten der Gasöfen üblich war, mit einer dünnen Schicht von Lehm und Sand zu überziehen. Solche beschlagenen Retorten hat er wochenlang im Gebrauch gehabt, während nacktes Glas, zumal das gewöhnliche Natronglas, selten mehr als eine solche Operation aushält.

Das Beschlagen führt man nach Otto[6] folgendermaßen aus: Man verreibt Lehm oder mageren Ton mit Wasser, dem ein wenig Soda zugesetzt ist, zu einem zarten Brei und streicht diesen mittels eines Pinsels oder einer Feder auf das Glas. Ist der Anstrich trocken, so wird ein zweiter gemacht, und dies genügt meist, obgleich der Überzug nicht dicker als ein Kartenblatt ist. Beschlägt man die ganze Retorte, so läßt man zwei kleine gegenüberliegende Stellen frei, durch welche man die Vorgänge im Innern beobachten kann.

Winkler[7] empfiehlt, 3 Teile feingemahlene Chamotte und 1 Teil rohen Ton mit käuflicher Wasserglaslösung anzurühren und diesen Schlicker auf das zu schützende Glas aufzutragen. Nach dem Trocknen auf dem Sandbade wiederholt man auch diesen Anstrich zwei- bis dreimal.

Auch folgender Schutz wird empfohlen.[8] Man trägt zunächst eine Schicht auf, die aus mittels Wasserglas verbundenem Korkklein besteht. Hierauf folgt ein zweiter Überzug aus gepulvertem Asbest und Wasserglas, der die feuerfeste Schicht bildet.

Figur 24 zeigt die gewöhnliche Art der Montierung eines Rückflußkühlers, wenn während des Siedens feste Substanzen eingetragen oder flüssige zutropfen sollen. Sind hierbei Kautschuk- oder Korkverbindungen störend, so bedient man sich eines langhalsigen Kolbens mit seitlich angeschmolzenem, genügend langem und weitem Rohr, über das die Kühlröhre direkt geschoben werden kann. Soll auch der Verschluß des Kolbens weder aus Kautschuk noch aus Kork bestehen, wie es z. B. bei Bromierungen oft genug angebracht ist, so muß man in seine Öffnung einen Glasstopfen einschleifen lassen. In diesem Falle ist aber der Hals möglichst lang zu wählen, da Schliffstellen

[1] *B.* 24. 1027. — [2] *B.* 18. 3470. — [3] *B.* 21. 2093. — [4] *D. R. P.* 61815. — [5] *Ann.* 253. 207. — [6] Graham-Otto, *Lehrbuch der Chemie.* 4. Aufl. S. 127 u. 385.
[7] *B.* 24. 1971. — [8] *D. R. P.* 119786.

beim Anwärmen bekanntlich sehr zum Springen neigen, und nur so ihr nicht zu rasches Anwärmen und zu hohes Erhitzen zu vermeiden sein wird.

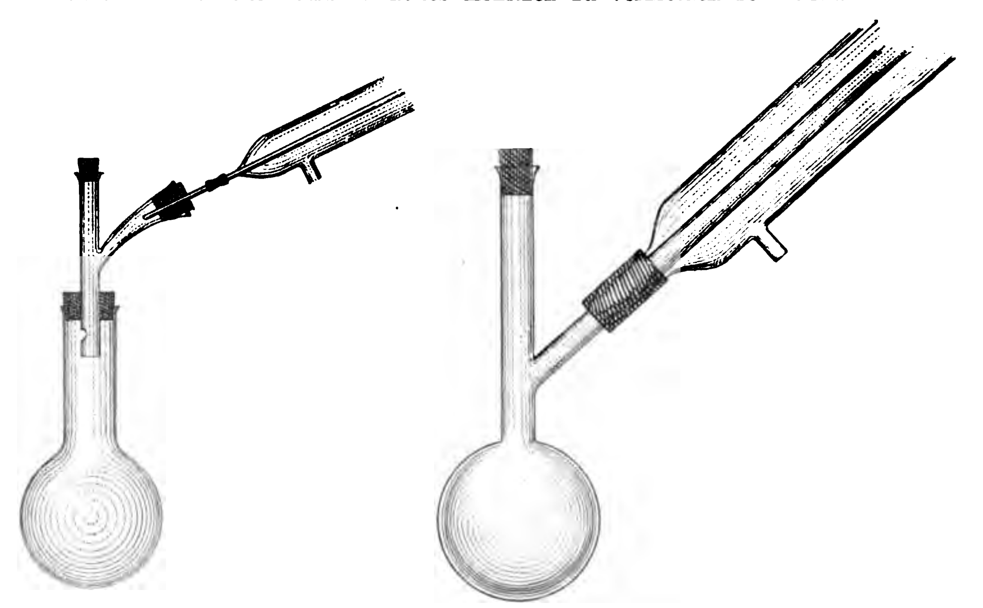


Fig. 24. Kolben mit einem Aufsatz für Rückflußkühlung zum Einbringen auch von festen Substanzen während des Betriebes.

Fig. 25. Kolben mit Glasstopfen und direkt befestigtem Rückflußkühler.

Weiter kann man sich namentlich auch für Arbeiten, bei denen ätzende Flüssigkeiten längere Zeit zu erhitzen sind, und deshalb jede Berührung mit angreifbarem Material vermieden werden muß, aufrechtstehender Retorten mit längerem Hals bedienen, um den direkt ein Kühlrohr gelegt ist, wie Figur 26 zeigt. Auch hier kann man feste Zusätze allmählich eintragen, Flüssigkeiten aus einem Tropftrichter langsam zulaufen lassen usw. Zum Abdestillieren wird die Retorte hernach umgelegt. Sie kann natürlich auch mit einem Tubulus mit Glasstöpsel zwecks späteren leichteren Herausnehmens des Inhalts versehen sein.

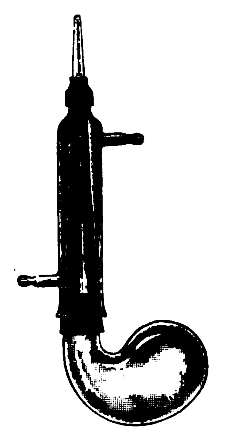


Fig. 26. Langhalsige Retorte mit direkt befestigtem Kühler.

Auch der im vorangehenden beschriebene Walthersche Kühler ist für Rückfluß ausgezeichnet verwendbar; seine Wirkung soll selbst für Äther und Petroläther eine geradezu absolute sein. Eine Abbildung im Abschnitt „Extrahieren“ wird uns die Art seiner Montierung für diesen Zweck zeigen.

Droht sich der Rückflußkühler durch eine in ihm erstarrende Substanz zu verstopfen, so gibt man ein für diesen Körper geeignetes, genügend leicht flüchtiges Lösungsmittel gleich mit in den Kolben. Bringt man z. B. Jod in siedender Eisessiglösung unter Rückflußkühlung zur Wirkung, so sublimiert öfters ein

Teil von ihm, bevor er verbraucht wird, in das Steigrohr. Zur Verhütung von Verstopfungen und zwecks völliger Ausnutzung des Jods hängt man in solchem Falle einen Tropftrichter in das Steigrohr, aus dem man von Zeit zu Zeit einige Tropfen Eisessig ausfließen läßt, die das Jod hinunterspülen. GOTTSCHALK[1] setzte, als er Pentamethylbenzol mit Salpetersäure oxydierte, um die im Kühler erstarrenden Kohlenwasserstoffe zurückzuwaschen, dem siedenden Gemisch die hierfür nötige Menge Benzol hinzu.

Entwickelt sich während des Siedens am Rückflußkühler ein Gas, oder wird ein Gasstrom durch den Inhalt des Kolbens geleitet, so wird er trotz der besten Kühlung, der Tension der Flüssigkeit entsprechend, etwas von derselben mit fortführen. Leitet man aber den Gasstrom nach seinem Austritt aus dem Kühler nachträglich durch Wasser, so wird dieses den größten Teil des Mitgerissenen zurückhalten. Stellt man beispielsweise Chlorkohlenstoff durch Einleiten von Chlor in siedendes Chloroform im Sonnenlicht dar und leitet das unabsorbiert entweichende Gas durch Wasser, so scheidet sich nach des Verfassers Erfahrungen in diesem allmählich ziemlich viel einer schweren Flüssigkeit, ein Gemisch von Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff ab.

Daß die Menge von verhältnismäßig leichtsiedenden Stoffen, welche selbst ein gekühlter Gasstrom infolge der Tension mitführt, durchaus nicht so unbedeutend ist, wie die meisten anzunehmen geneigt sein werden, geht am besten aus technischen Erfahrungen hervor. Man verkokt doch heutzutage die Steinkohlen zur Herstellung von Hochofenkoks so, daß die Nebenprodukte, die sich hierbei bilden, aufgefangen werden. Nachdem das entweichende Gas durch Abkühlen vom Teer und Waschen mit Wasser vom Ammoniak befreit ist, saugt man es bei dieser Fabrikation (also abweichend vom Verfahren in den Leuchtgasanstalten), aber noch mittels Exhaustoren durch hochsiedende Teeröle, die ihm hierbei seinen Gehalt an gasförmigem Benzol entziehen, und gewinnt so noch viele hunderttausend Kilo von letzterem, die früher verloren gingen.

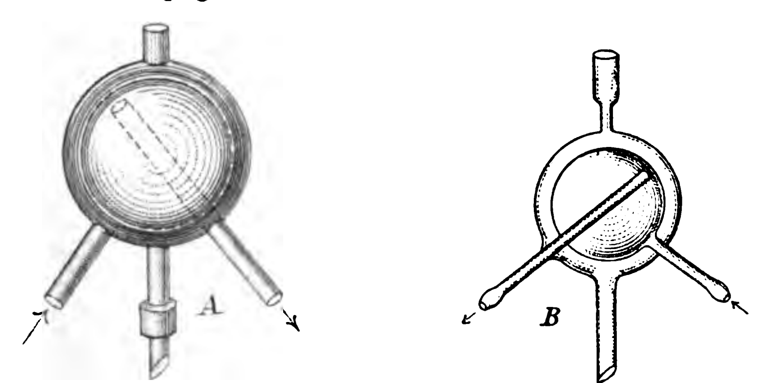


Fig. 27. Kugelkühler nach SOXHLET. *A* aus Metall, *B* aus Glas.

Die infolge ihrer Länge für Rückflußzwecke etwas unbequemen LIEBIGschen Kühler lassen sich außer durch den bereits erwähnten WALTHERschen auch durch die recht handlichen SOXHLETschen Kugelkühler ersetzen. Ihre

[1] *B.* 20. 3287.

Konstruktion ist die, daß in einer Kugel eine zweite kleinere festgehalten ist, durch welch letztere ein Strom kalten Wassers geleitet wird. Bei der vorzüglichen Leitungsfähigkeit der Metalle für Wärme erfolgt in *A*, der Abbildung des Metallkühlers, ihr Austausch sehr viel rascher als durch das schlechtleitende Glas der Liebigschen Kühler hindurch. Dazu kommt, daß hier auch noch, was bei jenen nicht der Fall ist, die Außenfläche als Luftkühler wirkt. Eine Reihe von Jahren sind sie nur aus Metall angefertigt worden. Doch läßt sie neuerdings Altmann, Berlin, auch aus Glas herstellen, und ist *B* die Abbildung eines gläsernen Soxhletschen Kühlers, der nun auch für Metall angreifende Flüssigkeiten Verwendung finden kann.

Destillieren im Wasserdampfstrom.

Viele Körper, die an und für sich wenig oder kaum unzersetzt flüchtig sind, lassen sich durch einen Strom von Wasserdampf verflüchtigen, eine Methode, die zugleich für zahlreiche Fälle die bequemste Trennung derartiger Körper von ihren Begleitern ermöglicht.

In den einfachsten Fällen verfährt man so, daß man durch die betreffende Flüssigkeit, die man zweckmäßig selbst auf einem doppelten Drahtnetz (siehe im Abschnitt Bäder), im Wasser- oder Sandbade erwärmt, einen Dampfstrom leitet. Unterläßt man das Anwärmen, so kondensiert sich gar zu viel Wasserdampf in ihr.

Auf die Schnelligkeit, mit welcher Substanzen aus ihren Lösungen durch strömenden Wasserdampf übergetrieben werden können, mag, ähnlich wie beim Ausschütteln von Flüssigkeiten, die Reaktion und der Salzgehalt der Lösung von weit größerem Einfluß sein, als für gewöhnlich angenommen wird. Verfasser sättigt Lösungen, aus denen Körper durch Dampf übergetrieben werden sollen, mit Kochsalz oder einem noch leichter löslichen Salz. Dieses beschleunigt den Prozeß so außerordentlich, daß ein Liter Destillat bis zum Sechsfachen an organischer Substanz bei Anwendung dieses Hilfsmittels als bei Verzicht auf dasselbe enthält. Auwers[1] teilt mit, daß Trimethylbernsteinsäure aus rein wässeriger Lösung mit Wasserdämpfen langsam, aus stark schwefelsaurer rasch übergeht, was auch schon Königs[2] beobachtete.

Den Wasserdampf entwickelt man am besten aus einem metallenen Kessel. Mangels eines solchen nimmt man einen Glaskolben von einem oder zwei Liter Inhalt, füllt ihn halb mit Wasser und gibt nach Zusatz weniger Tropfen Schwefelsäure mehrere Stückchen Zink hinein. Während des Kochens findet hier eine ganz schwache Wasserstoffentwicklung statt, und man erhält auf diesem Wege einen regelmäßigen, stoßfreien, lange vorhaltenden Wasserdampfstrom. Unterläßt man die vorgeschlagenen Zusätze, so kocht Wasser in Glasgefäßen bekanntlich außerordentlich schlecht, indem es sehr stößt und infolgedessen einen recht ungleichmäßigen Dampfstrom liefert.

Wenn man häufig in die Lage kommt, kleine Flüssigkeitsmengen im Wasserdampfstrom destillieren zu müssen, bezw. Probeversuche anzustellen hat, ob Substanzen im Wasserdampfstrom ausreichend flüchtig sind, wird man

[1] *B.* 28. 265. — [2] *B.* 26. 2338.

sich mit Vorteil des von POZZI[1] angegebenen ingeniösen kleinen Apparates bedienen, dessen Einrichtung aus der Abbildung klar ist. Das Glasrohr AB soll 14—18 mm Durchmesser haben, und in seiner unteren kolbenartigen Erweiterung 20—30 ccm fassen. Etwa 180 mm von A schmilzt man bei C das Röhrchen CE ein, wobei E 4,5 mm vom Boden des Rohres AB abstehen soll. Da sich die Flüssigkeit im Innern von AB auf der Temperatur des siedenden Wassers befindet, geht der Wasserdampf, ohne sich zu kondensieren, durch dieselbe hindurch.

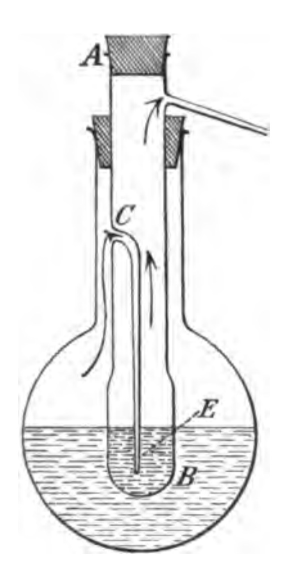


Fig. 28. Kleiner Wasserdampfdestillierapparat nach POZZI.



Fig. 29. Dampfentwickler nach LANDOLT.

Größere Laboratorien werden sich den Dampfentwickler nach LANDOLT anschaffen. Er ist ein vollständiger kleiner Dampfkessel, der mit Gas geheizt wird. Er liefert den Dampf bis zu einer halben Atmosphäre Überdruck und kann auch sonst zu manchen Zwecken Verwendung finden. Verfasser hat viel mit ihm in zufriedenstellendster Weise gearbeitet. Lieferant für ihn ist z. B. Dr. R. MUENCKE, Berlin.

Sollen Produkte, die sich leicht durch Oxydation färben, — aromatische Aminoverbindungen z. B. — mit strömenden Wasserdämpfen übergetrieben werden, so arbeitet man im Kohlensäurestrom, oder nach BECHHOLD[2] wird es angebracht sein, das zur Dampferzeugung dienende Wasser vorher mit Schwefelwasserstoff zu sättigen. Nach SCHULTZ[3] ist es in manchen Fällen vorteilhaft, um ungefärbte Körper zu erhalten, der zu destillierenden Flüssigkeit Tierkohle zuzusetzen.

---

[1] *B. Par.* 3. 31. 932. — [2] *B.* 22. 2378. — [3] *B.* 20. 2721.

Destillieren im überhitzten Wasserdampfstrom.

Beschleunigt wird die Destillation im Wasserdampfstrom, ja in vielen Fällen destillieren die Körper überhaupt nur über, wenn man den Dampf statt im gewöhnlichen im überhitzten Zustande anwendet.

Das zu Destillierende zu erwärmen, ist im allgemeinen in diesem Falle unnötig, da der überhitzte Dampf die Temperatur stets auf dem der gelösten Salzmenge des Kolbeninhaltes entsprechenden Siedepunkte erhält. Will man diesen möglichst hoch haben, so gibt man deshalb absichtlich ein indifferentes Salz in die der Verarbeitung zu unterwerfende Flüssigkeit; z. B. geradezu Kochsalz, das ja an und für sich den Prozeß beschleunigt. Der Zusatz von diesem, um die Temperatur der mit strömendem Wasserdampf zu behandelnden Flüssigkeit zu erhöhen, scheint in der Industrie der ätherischen Öle[1] eine altgeübte Praxis zu sein.

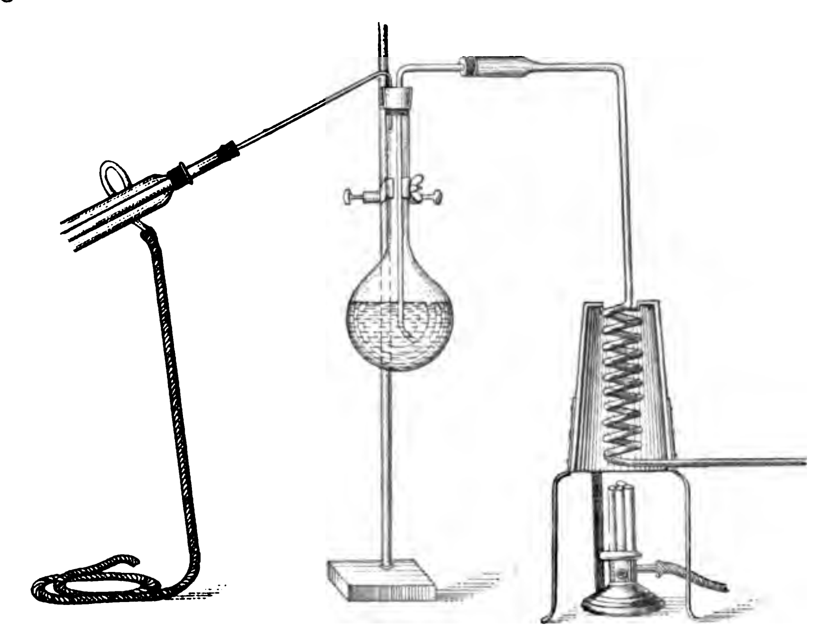


Fig. 30. Destillation mit überhitztem Wasserdampf nach LASSAR-COHN.

Verfasser bewirkt das Überhitzen so, daß er den Wasserdampf durch eine kupferne Spirale (Fig. 30) von ca. zehn Windungen strömen läßt, welche durch einen Vierbrenner erhitzt werden. Das Kupferrohr habe etwa 5 mm lichte Weite bei 1,5 mm Wandstärke und ein hart gelötetes Ansatzstück zur bequemen Befestigung des Stopfens. Seine Spirale sei durch Umwicklung eines Dorns von etwa 3 cm Durchmesser erhalten. Zum besseren Zusammenhalten der Wärme umgibt man sie mit einem Schirme, der zugleich als ihr Träger dient.

Die weitere Verbindung des Apparats kann, wenn auch Kautschuk solche Temperaturen nicht im entferntesten aushält, meist noch durch Korke

[1] WAGNER, *Technologie*. 10. Aufl. S. 679.

bewerkstelligt werden. Ist auch für diese die Temperatur zu hoch, so ersetzt man sie durch eine mehrfache Lage mit Wasserglas befeuchteter Asbestpappe.[1]

Außerdem sei hier noch die Konstruktion von FREUNDLICH[2] besprochen, der einen Dampfüberhitzer angegeben hat, bei welchem mittels eines Brenners der Wasserdampf sowohl erzeugt als auch überhitzt wird. Dazu lötet er in dem zylindrischen Dampfentwickler *A*, den er aus Weißblech herstellt, einen Hohlkegel ein, in dem sich hernach die Überhitzungsschlange *S* befindet. *R* ist Sicherheitsrohr. Das Thermometer *T* gibt die Temperatur des überhitzten Dampfes an, die bei entsprechend starkem Brenner sehr bald 400° übersteigt. Durch Öffnen des Quetschhahns *Q* kann nach Schluß der Destillation der nicht überhitzte Dampf sofort ins Freie strömen.



Fig. 31. Gleichzeitiger Dampfentwickler und Überhitzer nach FREUNDLICH.

Durch die in der Fig. 30 wiedergegebene sanfte Krümmung am unteren Ende des den überhitzten Dampf in den Siedekolben leitenden Rohres vermeidet man das Überspritzen der durch den überhitzten Dampf stark hin und her geschleuderten Flüssigkeit. Es ist gut, das in die destillierende Flüssigkeit tauchende, am Ende etwas gekrümmte Rohr aus schwer schmelzbarem Glase herzustellen, welches weniger leicht in diesem Falle als leicht schmelzbares springt, wenn es auch nach längerem Gebrauch ebenso spröde wird, wie dieses.

Dem Übelstande des Überspritzens wird meist, aber nach des Verfassers Erfahrungen weit weniger gut, durch Schiefstellen des Destillationskolbens zu

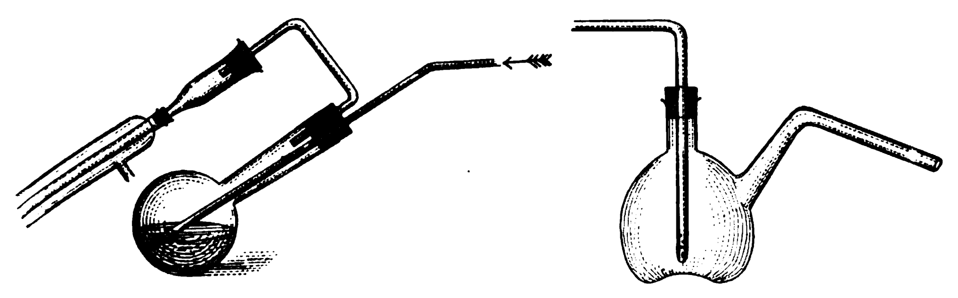


Fig. 32. Wasserdampfdestillation bei schiefliegenden Kolben.

Fig. 33. Kolben für Dampfdestillation nach ZIEGLER.

begegnen versucht. Dieses ist auch die Ansicht ZIEGLERS. Nach ihm[3] soll man sich bei der Destillation mit gespanntem Dampf überhaupt nicht der gewöhnlichen dünnwandigen Rundkolben bedienen. Stellt man diese aufrecht, so ist ein Überspritzen und damit eine Verunreinigung des Destillats unver-

[1] *B.* 28. 150. u. *Ann.* 310. 372. — [2] *Ch. Z.* 1902. 1084. — [3] *Ch. Z.* 21. 97.

meidlich. Die vielfach eingebürgerte Sitte, die betreffenden Kochflaschen schief zu stellen, macht, worauf er weiter hinweist, außer dem Doppeldurchbohren der Korke noch das komplizierte Biegen von Röhren, und zum Festhalten zwei Gestelle erforderlich. Trotz alledem kommt aber auch bei dieser Anordnung noch oft genug wegen der Enge der Biegeröhren ein Stauen, Schäumen, Überspritzen und öfteres Platzen der dünnwandigen Flaschen vor, was sehr unangenehm empfunden wird. Auf seinen Vorschlag liefert die Firma Kaehler und Martini, Berlin, Kolben von nebenstehend abgebildeter Form, aus welcher die Einrichtung dieser neuen Destillationskolben ohne weiteres verständlich ist. Bei ihnen tritt ein möglichst zerteilter Dampfstrom in Wirksamkeit. Diese Kolben sind aus dickwandigem, vorzüglich gekühltem Glase hergestellt, und in Form und Güte so beschaffen, daß man nach Ziegler sogar mit sehr hochgespannten Dämpfen in wenigen Stunden schwer flüchtige Körper mit größter Sicherheit rein, d. h. ohne Überspritzen destillieren kann, wozu früher Tage erforderlich waren.

Ramdohr[1] hat wohl zuerst ernstlich darauf hingewiesen, daß der Wasserdampf, man möge ihn erhitzen wie man wolle, entweder eine geringere oder höhere Temperatur als der siedende Inhalt des Kolbens besitzen wird. Eine wirkliche und dauernde Übereinstimmung beider Temperaturen ist nicht zu erreichen. Ist der eingeleitete Wasserdampf kälter als die siedende Flüssigkeit, bzw. als die aus ihr entwickelten Dämpfe, so wirkt er abkühlend auf letztere ein, kondensiert einen Teil von ihnen und veranlaßt erst später eine nochmalige Verdampfung dieser Teile. Zu heißer Wasserdampf wirkt oft direkt zersetzend auf die siedende Flüssigkeit, bzw. die aus derselben entwickelten Dämpfe. Seine Vorschläge zur Abhilfe dieser Übelstände im Fabrikbetriebe lassen sich auf Laboratoriumsverhältnisse nicht übertragen.

Im großen ganzen braucht man aber mit der Temperatur des überhitzten Dampfes nicht gar zu ängstlich zu sein, und nur bei recht empfindlichen Substanzen wird es nötig, bei dem Grade des Überhitzens Vorsicht walten zu lassen. So erwähnt Salkowski,[2] daß die durch Fäulnis gewinnbare Skatolkarbonsäure, wenn man sie auf diesem Wege überzutreiben sucht, zu einem beträchtlichen Teile verharzt, falls der Dampfstrom zu stark überhitzt ist.

Fraktioniertes Destillieren im Wasserdampfstrom.

Rasinski[3] hat Versuche über fraktioniertes Destillieren im Wasserdampfstrom ausgeführt, ohne bei den Petrolkohlenwasserstoffen, mit denen er arbeitete, günstige Erfolge zu erzielen. Lazarus[4] hat später, nachdem Naumann gezeigt hatte, daß mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeiten im Wasserdampfstrom stets bei Temperaturen sieden, welche unter dem Siedepunkte des Wassers liegen, die Versuche wieder aufgenommen. Er destillierte die zu fraktionierenden Gemische in einem nicht zu starken Dampfstrom und fing das Destillat in zwei bis drei Partien auf. Aus einem Gemisch von 25 ccm Toluol und 25 ccm Nitrobenzol erhielt er:

---

[1] *D. R.-P.* 5315. — [2] *Z.* 9. 498. — [3] *J. pr. Ch.* 137. 39. — [4] *B.* 18. 577.

Fraktion	Temperatur	Volum	Gehalt an Toluol	Nitrobenzol
1	90—95°	21 ccm	19 ccm	—
2	95—98°	6 „	3,5 „	—
3	98°	23 „	—	23 ccm

Wiedergewonnen wurden also 22,5 ccm Toluol und 23 ccm Nitrobenzol. Benzol und Toluol ließen sich nach der Methode nicht mehr scharf sondern; es lassen sich demnach auf diesem Wege, wie LAZARUS angibt, nur solche Flüssigkeiten gut trennen, deren Siedepunkte nicht allzu nahe beieinander liegen.

TIEMANN und KRÜGER[1] bedienten sich einer methodischen fraktionierten Destillation im Dampfstrome in ihrer großen Arbeit zur Reindarstellung des Veilchenaromas.

Destillieren im Alkohol- oder Ätherdampfstrom.

So gut wie mit den Dämpfen des Wassers sind manche Körper auch mit den Dämpfen anderer Flüssigkeiten flüchtig, ein Verhalten, das ein sehr verwendbares Mittel für ihre Trennung und Gewinnung abgeben kann. So ist nach BUNZEL[2] das Übertreiben des α-Pipecolins mit Alkoholdämpfen das beste Verfahren zu dessen Reindarstellung, und völlig reines Nitropropylen gewinnt man nach ASKENASY und VICTOR MEYER[3] am leichtesten, wenn man das Material im Ätherdampfstrom schnell destilliert. Auch Acetonylaceton z. B. ist mit Ätherdämpfen in nicht unbeträchtlicher Menge flüchtig.[4] Wenn die Darstellung derartiger Körper durch Ausschütteln von Lösungen mit Äther erfolgt, verwendet man natürlich, wenn es sich um mehrfaches Ausschütteln derselben handelt, stets den Äther, welcher bereits zu diesem Zwecke gedient hat und durch Destillation wiedergewonnen wurde, um so dem Materialverlust auf bequeme Weise zu begegnen.

Trockenes Destillieren.

Unterwirft man organische Körper der trockenen Destillation, so tritt selbstverständlich starker Zerfall ein. Bis gegen das Jahr 1830 war aber die Kenntnis der Vorgänge kaum weiter gediehen, als daß man wußte, daß hierbei Wasser, teerartige Öle und feste Rückstände erhalten werden. Zu der Zeit wurde erkannt, daß hierbei die organischen Substanzen in einfachere Körper zerfallen, etwa in Wasser, Kohlensäure, Kohlenoxyd, feste, flüssige und gasförmige Kohlenwasserstoffe und in Kohle. Andererseits teilte aber SAUSSURE[5] mit, daß beim Durchleiten von Alkohol- oder Ätherdämpfen durch glühende Röhren sich Naphtalin bilde.

LIEBIG und DUMAS fanden im Jahre 1832, daß bei der Destillation essigsaurer Salze Wasser, Kohlensäure und Aceton erhalten werden, und PERSOZ[6] entdeckte die Bildung von Kohlensäure und Methan bei Zersetzung

---

[1] *B.* 26. 2677. — [2] *B.* 22. 1053. — [3] *B.* 25. 1702. — [4] *B.* 22. 169. — [5] *Gmelin.* 4. Aufl. 4. 552. — [6] *Ann.* 33. 181.

derselben Salze unter abgeänderten Bedingungen, was wir heute so wiedergeben:

$$\begin{matrix}CH_3-COO\\CH_3-COO\end{matrix}>Ca = \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>CO + CaCO_3 \text{ und}$$

$$\begin{matrix}CH_3-COO\\CH_3-COO\end{matrix}>Ca + Ca<\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} = 2\,CH_4 + 2\,CaCO_3.$$

Nachdem noch MITSCHERLICH[1] 1833 konstatiert hatte, daß bei der trockenen Destillation speziell von benzoesaurem Kalk mit einem Überschuß an Ätzkalk gleiche Volumina Benzol und Kohlensäure — beide im gasförmigen Zustande gemessen — erhalten werden, $C_6H_5-COOH = C_6H_6 + CO_2$, was nach unserer heutigen Molekulartheorie doch selbstverständlich ist, und PIRIA[2] durch Destillation von benzoesaurem Kalk mit ameisensaurem Kalk Bittermandelöl bekommen hatte, ist diese Arbeitsweise zu größerem Interesse gelangt, und zu einer in den Laboratorien sehr häufig ausgeführten Methode geworden.[3]

Bei der trockenen Destillation verfährt man im allgemeinen so, daß man die Substanz in geringer Menge aus kleinen Retorten, aus Kugelröhren, oder einfach aus schwer schmelzbaren Glasröhren, die man im Verbrennungsofen erhitzt, destilliert. Um einem gelegentlich vorkommenden Verglimmen,[4] wie es z. B. ZINCKE beim Erhitzen eines Gemisches von Trichlormetaoxybenzoesäure mit Kalk beobachtete, oder unerwünschtem Zusammensintern vorzubeugen, mischt man das zu Destillierende mit Quarzsand oder ähnlichem. WIESER[5] mischte Guajakharz z. B. mit Bimssteinstückchen. Sehr beachtenswert schien der Vorschlag von JACOBSEN,[6] dem zu Destillierenden, z. B. Kalksalzen, Eisenfeile zuzusetzen. Durch diesen Zusatz sollten die Übelstände, welche in der schlechten Wärmeleitungsfähigkeit und in dem Zusammensintern der Kalkmischung ihren Grund haben, vermieden werden. Die gleichmäßige Destillation sollte sich bei verhältnismäßig niedriger Temperatur vollenden, und die Glasretorten sollten immer wieder für neue Operationen benutzt werden können. Hier finden wir zum ersten Male den ernstlichen Versuch, die so schlechte Leitungsfähigkeit der Salze für Wärme, die das Überhitzen der äußeren Partien kaum zu vermeiden gestattet, durch irgend eine Abänderung des Verfahrens zu verbessern. Zumal nun Eisen unter diesen Bedingungen leicht reduzierend auf manche Salze wirken kann, hat dieser Vorschlag keinen besonderen Anklang gefunden, wenigstens finden sich in der Literatur keine weiteren Mitteilungen über etwaige Erfolge des Verfahrens bei anderen Autoren.

Die hier angeregte Frage hat vielmehr ihre Lösung erst viel später in den Mitteilungen eines Patents gefunden.

Auch hier handelte es sich darum, beim trockenen Erhitzen eines Salzes die Ausbeute an Endprodukt zu verbessern. Der Zusammenhang in diesem Falle ist folgender:

Erhitzt man ein Salz der Naphtionsäure, am besten das Kalium- oder Natriumsalz, einige Zeit auf eine Temperatur von 200—250°, so geht das-

---

[1] *Ann.* 9. 43. — [2] *Nuovo Cimento.* 3. 126.

[3] Eine Theorie der pyrogenen Reaktionen aliphatischer Kohlenwasserstoffe mit Berücksichtigung der älteren Annahmen hat HABER *B.* 29. 2691 veröffentlicht.

[4] *Ann.* 261. 241. — [5] *M. Ch.* 1. 595. — [6] *B.* 12. 429.

selbe in das Salz der isomeren α-Naphtylamin-o-monosulfosäure über, wie im Jahre 1890[1] mitgeteilt wurde.

NH_2 ... SO_3Na lagert sich um zu SO_3Na NH_2

Das Verfahren war folgendes: Man erhitzte in einem geschlossenen, mit Rührwerk versehenen Kessel Natriumnaphtionat im Ölbad so lange auf 220—240°, bis eine Probe an der Schwerlöslichkeit des Produkts in Wasser, und dem Verschwinden der intensiv blauen Fluoresvenz der verdünnten Lösung des geschmolzenen Salzes, die vollständige Umsetzung erkennen ließ. Die Alkalisalze der neuen Säure sind nämlich im Gegensatz zu denen der Naphtionsäure in Wasser schwer löslich.

Zweckmäßig sollte es sein, während der ganzen Operationsdauer und auch noch während des Abkühlens einen langsamen Strom eines indifferenten Gases, z. B. Kohlensäure, durch die Masse zu leiten, wodurch gleichzeitig im Ausgangsmaterial etwa vorhandenes Naphtylamin entfernt wird. Bei niedrigerer Temperatur als der angegebenen erfolgt die Umlagerung entsprechend langsamer.

1892[2] wurde bekannt gegeben, daß es selbst bei genauester Einhaltung der in der genannten Patentschrift angegebenen Bedingungen nicht möglich ist, die Ausbeute an α-naphtylamin-o-sulfosaurem Salz auf über 40 Prozent der Theorie zu steigern. Dieses ungünstige Resultat hat seine Ursache vor allem darin, daß das gepulverte naphtionsaure Natrium als schlechter Wärmeleiter selbst bei Benutzung eines guten Rührwerks sich nicht gut durchheizt, die einzelnen Teile des Salzes also nur sehr ungleichmäßig erwärmt werden. Infolgedessen wird ein Teil des Naphtionats völlig zersetzt und es treten, selbst wenn völlig naphtylaminfreies Naphtionat verwendet wurde, als Nebenprodukte α-Naphtylamin, Dinaphtylamin, Schmieren, Harz und Kohle auf. Auch gestaltet sich die nachherige Reinigung der entstandenen α-Naphtylamin-o-sulfosäure infolge des Vorhandenseins dieser Nebenprodukte schwierig.

Die Bildung der Nebenprodukte wird nun fast völlig vermieden, wenn man ein bei der zur Umsetzung erforderlichen Temperatur siedendes Verdünnungsmittel anwendet. Als sehr geeignet erwies sich Naphtalin mit seinem Siedepunkt von 218°; siedet dieses doch gerade bei einer Temperatur, die mit der Umwandlungstemperatur des naphtionsauren Salzes in das α-naphtylamin-o-sulfosaure Salz nahezu zusammenfällt.

Beim Erhitzen der naphtionsauren Salze in siedendem Naphtalin treten nun nur geringe Mengen α-Naphtylamin auf, die leicht zu entfernen sind, während die anderen oben erwähnten Nebenprodukte überhaupt nicht entstehen. Das resultierende α-naphtylamin-o-sulfosaure Salz ist daher direkt von großer Reinheit und die Ausbeute fast quantitativ. So gestaltet sich denn das verbesserte Verfahren folgender Art:

[1] *D. R. P.* 56563. — [2] *D. R. P.* 72833.

20 kg scharf getrocknetes und gesiebtes naphtionsaures Natrium werden in 40—60 kg geschmolzenes Naphtalin in einen Rührwerkkessel mit Rückflußrohr eingetragen und dann bis zum Sieden des Naphtalins erhitzt. Bei dieser Temperatur erhält man die Reaktionsmasse so lange, bis die Umbildung vollendet ist, was etwa 2—3 Stunden in Anspruch nimmt. Hierauf wird die Masse nach einigem Abkühlen mit Wasser versetzt, und das Naphtalin durch Destillation im Dampfstrom wiedergewonnen. Der Rückstand wird mit Wasser auf 150—200 l gebracht, die entstandene saure Reaktion durch Zusatz von etwas Natronlauge oder Soda weggenommen, aufgekocht, von ganz geringen Mengen pulverförmigen Schmutzes abfiltriert und das naphtylaminsulfosaure Natrium durch Zusatz von Kochsalz zur Abscheidung gebracht. Schon relativ geringe Mengen Kochsalz genügen nämlich, um das schwer lösliche neue Natriumsalz fast vollkommen abzuscheiden. Die Ausbeute nach diesem Verfahren ist also eine ganz vorzügliche, und das Produkt sogleich ganz rein.

Dieses Mittel zur Verbesserung der Ausbeute wird auch im Laboratorium sehr häufig brauchbar sein. Kann man doch durch entsprechende Wahl der Kohlenwasserstoffe, wie Phenanthren usw. das Erhitzen der Salze in einem indifferenten Mittel, welches die Gleichmäßigkeit des Erhitzens verbürgt, unter Verwendung eines Rückflußkühlers bequem bis über den Siedepunkt des Quecksilbers treiben. Außerdem leiden bei diesem Verfahren die zur Verwendung kommenden Kolben nicht mehr, als bei jedem anderen Erhitzen, während das Erhitzen trockener Salze in ihnen meist zugleich ihr Ruin ist.

Trockene Destillationen sind ohne dieses Hilfsmittel in der Regel sehr zeitraubend, weil man beim bisherigen Verfahren, um gute Ausbeuten zu erzielen, nur kleine Mengen auf einmal destillieren darf, da eine größere Quantität, um sie im Innern vollkommen zu erhitzen, allemal in ihren äußeren Partien stark überhitzt werden müßte. Es will mir nicht ausgeschlossen erscheinen, daß, wenn sich das im Patent angegebene Verfahren als vielseitig übertragbar erweist, die jetzt gerade wegen ihrer Unbequemlichkeit und schlechten Ausbeute in den Laboratorien so wenig beliebte trockene Destillation wieder zu bedeutendem Ansehen für Aldehyd-, Keton- und sonstige Darstellungen gelangen kann.

Zum Überhitzen der Salze trägt auch die Gestalt des üblichen hohen, länglichen Retortenbauches bei. Nach MAGER[1] läßt sich die Ausbeute bei Verwendung von Glasretorten, die 10—15 g fassen, dadurch verbessern, daß man sie mit einem zerlegbaren Eisenmantel umgibt, durch den sich die Wärme gleichmäßiger auf den Inhalt überträgt. In den Fällen, wo die Anwendung eines indifferenten Mittels nicht angängig ist, wird man diesem Übelstande so gut wie möglich auf andere Weise zu begegnen suchen müssen. Das kann wohl allein dadurch geschehen, daß man die zu destillierende Salzmischung auf einer Platte ausbreitet und die Destillationsprodukte trotzdem auffangen kann. Die TER MEERsche Retorte[2] sucht diesen Bedingungen möglichst zu entsprechen. So wurde ein Gemisch von gleichen Teilen buttersaurem und ameisensaurem Calcium in Portionen von je 50 g destilliert, und durch 20 Destillationen wurden 270 g Rohaldehyd gewonnen. LIEBEN und ROSSI[3]

[1] Dissertation. Leipzig 1890. — [2] *B.* 9. 844. — [3] *Ann.* 168. 147.

hatten früher durch 100 Destillationen desselben Gemisches zu je 10 g aus Glasretorten etwa 250 g Rohaldehyd erhalten. Die Einrichtung der Retorte geht ohne weiteres aus der Abbildung 34 ($^1/_4$ der natürlichen Größe) hervor.

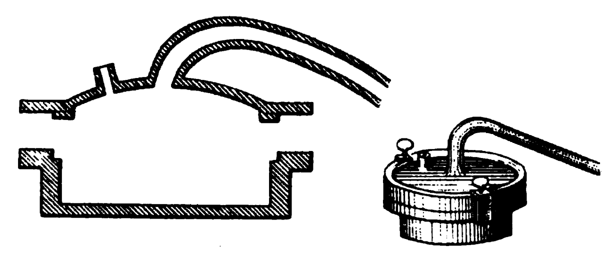


Fig. 34. Retorte nach TER MEER.

WOHL und NEUBERG[1] empfehlen als Metallretorte einen PAPINschen Topf zu benutzen, dessen Deckel durch eine in die Rille geklopfte Asbestschnur abgedichtet wird. Zum Erhitzen dienen zwei Zehnbrenner.

Allgemeinverhalten von Salzen sowie der Xanthogensäureester beim trockenen Destillieren.

Wenn auch zumeist möglichst trockene Calciumsalze zur trockenen Destillation kommen, um das COO der Karboxylgruppe aus der betreffenden Säure herauszunehmen, so ist das mehr ein Herkommen, als ein wissenschaftlich zu begründender Gebrauch. Säuren mit nicht zu kompliziertem Molekül wird man sogar gar nicht erst in ihr Calciumsalz überzuführen brauchen, sondern man wird sie einfach mit pulvrig gelöschtem Kalk mischen können. Derartig verfuhr MITSCHERLICH[2] bei der Darstellung von Benzol aus Benzoesäure. Und MARIGNAK[3] beschreibt die Gewinnung des Benzols aus Phtalsäure folgender Art. Mit einem Überschuß an gelöschtem Kalk erhitzt,

$$C_6H_4(COO{\vdots}H)(COO{\vdots}H) = C_6H_6 + 2\,COO$$

zersetzt sich das Naphtalinsäurehydrat (heute Phtalsäure), indem es Kohlensäure verliert, die sich mit dem Kalk verbindet, während sich ganz reines Benzin (heute Benzol) entwickelt.

Wie jedoch die gleich folgenden Ausführungen KRAFFTS ergeben, werden in den meisten Fällen die Bariumsalze den Calciumsalzen vorzuziehen sein. Die Zumischung von scharf getrocknetem Calciumkarbonat (Bariumkarbonat) zum organischsauren Calcium-(Barium-)salz soll übrigens die Ausbeute günstig beeinflussen.

[1] *B.* 32. 1353. — [2] *Ann.* 9. 39. — [3] *Ann.* 47. 217.

Für die Darstellung, speziell von Aldehyden aus Säuren mit höherem Kohlenstoffgehalt, deren zugehöriger Aldehyd also nicht gar zu flüchtig sein wird, empfiehlt nämlich KRAFFT[1] Bariumsalze statt der Calciumsalze zu nehmen. Man verreibt zur Herstellung des betreffenden Aldehyds die fettsauren Bariumsalze mit dem doppelten Gewichte Bariumformiat. Die Calciumsalze erweisen sich, wie er hervorhebt, in der Praxis der Aldehyd- und Ketongewinnung als minder vorteilhaft, teils wegen der geringeren Beständigkeit, bzw. Bildungstendenz des Calciumkarbonats in der Hitze im Verhältnis zum so viel beständigeren Bariumkarbonat, teils aber auch wegen ihrer schwereren Schmelzbarkeit. Man soll nach ihm das innige Gemisch der Bariumverbindungen aus flachen Retorten, welche ein sofortiges Übergehen gestatten, bei einem Druck von etwa 8—15 mm (siehe den folgenden Abschnitt über Destillieren im luftverdünnten Raume) und namentlich bei behutsam gesteigertem Erhitzen der trockenen Destillation unterwerfen.

Im Anschluß an dieses letztere sei aber gleich folgendes mitgeteilt. WIELAND[2] fand, daß, wenn man phenylessigsaures Calcium im Vakuum destilliert, die Ausbeute an Dibenzylketon

$$\begin{matrix} C_6H_5-CH_2-COO \\ C_6H_5-CH_2-COO \end{matrix}\!\!>\!Ca = \begin{matrix} C_6H_5-CH_2 \\ C_6H_5-CH_2 \end{matrix}\!\!>\!CO + CaCO_3$$

60—70 Prozent der Theorie erreicht. Nach STOBBE[3] soll das Bariumsalz hierbei nur 50 Prozent Ausbeute geben. Nach APITZSCH[4] kommt man aber ohne Vakuum auf 83 Prozent der theoretischen Ausbeute, wenn man 500 g phenylessigsaures Calcium in flachen Porzellanschalen bei 150—160° ungefähr eine Stunde trocknet, bis alles Salz in eine viskose Masse verwandelt ist, die beim Erkalten glasig und spröde wird. Das getrocknete Salz im Gewichte von ungefähr 450 g wird als grobes Pulver in zwei Portionen in nicht tubulierten Retorten von annähernd 300 ccm Inhalt aus Jenaer Verbrennungsglas mit vorgelegtem kurzem Luftkühler mittels eines Brenners direkt erhitzt, bis nur mehr teerige Produkte übergehen. Die Menge des Rohdestillats beträgt ca. 300 g. Dieses, mit dem gleichen Volumen Äther aufgenommen, wird mit Natriumsulfat gut getrocknet und nach dem Abdestillieren des Äthers 2—3 mal fraktioniert. Die Ausbeute an reinem Keton beträgt ungefähr 240 g.

Nach GROUSSILLIERS[5] soll man Aceton im großen so herstellen, daß man essigsaures Barium trocken oder essigsaures Calcium mit überhitztem Wasserdampf destilliert. Die Anwendung von überhitztem Wasserdampf mit seiner stets hin und her schwankenden Temperatur als Ausgleicher der Temperatur scheint mir aber hinter der im vorangehenden ausführlich besprochenen Verwendung von siedenden Kohlenwasserstoffen als Wärmequelle sehr zurückstehen zu müssen. Um die Zersetzung des beim Erhitzen von essigsaurem Calcium entstehenden Acetons durch Überhitzen an den heißen Wänden des auf dunkle Rotglut erhitzten Kessels zu vermeiden, verfährt übrigens WENGHÖFFER[6] einfach so, daß er statt des trockenen Salzes **eine Lösung desselben** in den Zersetzungsapparat einführt. Der bei dem sehr schnellen

[1] *B.* 19. 1717. — [2] *B.* 37. 1143. — [3] *Ann.* 308. 175. — [4] *B.* 37. 1429.
[5] *D.R.P.* 40983. — [6] *D.R.P.* 144328.

Erhitzen sich bildende Wasserdampf nimmt hierbei das Aceton sogleich mit über. Läßt man daher ihm zufolge 1000 kg einer Lösung von Calciumacetat enthaltend 220 kg Salz allmählich in den Zersetzer fließen und erhitzt bis zur beendigten Ketonbildung, so erhält man 830 kg Destillat mit reichlich 6 Prozent Acetongehalt. Geht man von 500 l Wasser und 500 kg Acetat aus, so erhält man 620 kg Destillat mit 18,5 Prozent Aceton.

Die ziemlich verbreitete Anwendung von Natronkalk statt Kalk allein bei trockenen Destillationen scheint nicht übermäßig empfehlenswert. So sagt GRÄBE[1], daß, wenn auch BAMBERGER und BURGDORF beim Erhitzen von Chrysochinon mit Natronkalk das von ihm früher auf diesem Wege erhaltene β-Phenylnaphtalin nicht zu erhalten vermochten, dieses ihm wenig gegen seine Resultate zu sprechen scheine, da bei derartigen Reaktionen häufig die Qualität des Natronkalks von ausschlaggebendem Einfluß ist.

Natronkalk ist ja ein so unbestimmtes Gemisch, daß seine Zusammenmischung in weiten Grenzen schwanken kann.

Auch sei darauf hingewiesen, daß an verschiedene Basen gebundene Säuren bei der trockenen Destillation durchaus nicht immer das gleiche Produkt liefern. So bekamen MEYER und HOFFMEYER[2] bei der Destillation von Hydrofluoransäure mit Kalk Xanthon, bei Anwendung von Baryt oder Natronkalk erhielten sie aber ein ganz anderes Derivat dieser Säure.

Wie DALE[3] mitteilt, gibt Azelainsäure, wenn sie mit Baryt erhitzt wird, ein Gemisch von Stoffen, aus dem sich Heptan isolieren läßt, so daß dieses Verfahren als Darstellungsmethode dieses Kohlenwasserstoffs in Betracht kommt. Erhitzt man die Säure jedoch mit Kalk, so bekommt man nach DALE und SCHORLEMMER[4] ein unentwirrbares Gemisch von Substanzen.

Auch Stellungsisomerie macht ihren Einfluß hierbei geltend, so fand HÜBNER[5], daß bei der trockenen Destillation der Calciumsalze zahlreicher hierauf untersuchter Säuren der Ester der betreffenden Säure auftritt, wenn sie, wie Anissäure, $C_6H_4\langle{}^{O.CH_3}_{COOH}$, Veratrumsäure, $C_6H_3\langle{}^{(OCH_3)_2}_{COOH}$, ein Methoxyl in para-Stellung zum Karboxyl enthalten. Wenn dagegen, wie in der Dimethyl-α-resorzylsäure, $C_6H_3\langle{}^{(O.CH_3)_2}_{COOH}$, die Methoxylgruppen in der meta-Stellung stehen, tritt keine Esterbildung ein.

Während diese Beobachtung aber nur zu, auch auf sonstigem Wege, leicht erhaltbaren Körpern führt, läßt die Übertragung des nachfolgenden Patentes[6] auf geeignete andere ringförmige Atomkomplexe die Darstellung manch neuer Nitrile (und damit Säuren) erhoffen.

Unterwirft man nämlich Salze der Naphtylaminsulfosäuren der trockenen Destillation mit Cyankalium, so zeigen sie je nach ihrer Konstitution ein verschiedenes Verhalten. Naphtionsäure zersetzt sich unter Abspaltung von Naphtylamin, eine der β-Naphtylaminsulfosäuren verhält sich analog, ebenso die $\alpha_1\beta_1$- und $\alpha_1\alpha_4$-Naphtylaminsulfosäure. Bei einigen anderen Säuren aber zeigt sich die überraschende Erscheinung, daß ein reichliches Destillat von

[1] *B.* 27. 972. — [2] *B.* 25. 2121. — [3] *Ann.* 132. 247. — [4] *An.* 199. 149.
[5] *M. Ch.* 15. 719. — [6] *D.R.P.* 92995.

auf anderem Wege noch nicht dargestellten Aminonaphtonitrilen erhalten wird. Beim Verseifen der Cyangruppe liefern diese dann natürlich neue Aminonaphtoesäuren.

Zu ihrer Gewinnung verfährt man am besten so, daß man z. B. 1 Teil naphtylaminsulfosaures Natrium mit 1,2 Teilen feingepulvertem Cyankalium oder Ferrocyankalium sorgfältig mischt und aus einer eisernen Retorte destilliert. Hierbei gehen die Nitrile als gelb gefärbte, bald erstarrende Öle über, die durch Umkristallisieren aus Alkohol leicht rein erhalten werden. So bildet $\alpha_1\alpha_3$-Aminonaphtonitril,

NH_2

CN

rötlich braune Nadeln, $\alpha_1\beta_3$-Aminonaphtonitril,

NH_2

NC

gelbe Nadeln usf.

Lellmann und Reusch[1] erhielten, als sie orthochinolinsulfosaures Natrium mit dem fünffachen Gewicht Cyankalium bei wenigen Millimetern Druck destillierten, das gesuchte Orthocyanchinolin.

Es gibt jedoch auch viele andere Fälle, in denen bei der trockenen Destillation die Natrium- oder Kaliumsalze den Erdalkaliverbindungen vorzuziehen sind. Als z. B. Grosjean[2] 2 Teile bei 120° getrocknetes undecylensaures Barium, innig gemengt mit 1 Teil pulverförmigem Natriumäthylat, in eine Retorte aus schwer schmelzbarem Glas brachte, erhielt er durch Erhitzen des Gemisches unter einem Druck von 50 mm Decylen in einer Ausbeute von über 50 Prozent der Theorie.

Trockene Silbersalze werden ebenfalls häufig destilliert, und Kachler[3] hat für den Verlauf dieser Operation bei fettsauren Silbersalzen sogar eine allgemeine Zersetzungsgleichung zu geben versucht.

Auch nach Königs und Körner[4] läßt sich die Destillation von Silbersalzen wohl in vielen Fällen mit Vorteil anwenden, wenn es darauf ankommt, Kohlensäure abzuspalten. Sie wird namentlich dann den Vorzug vor der sonst üblichen Destillation der Säure oder ihrer Kalksalze mit Basen verdienen, wenn außer der Karboxylgruppe noch stark saure Hydroxyle, wie bei den aromatischen Oxysäuren z. B., vorhanden sind. Als sie die Oxycinchoninsäure mit Basen destillierten, fand Verkohlung statt; als sie aber 5 g des Silbersalzes $C_9H_5(OH)N.CO_2Ag$ im Verbrennungsrohr im Kohlensäurestrom erhitzten, bekamen sie unter geringer Verkohlung neben Chinolin 2 g Oxychinolin, $C_9H_6(OH)N$.

[1] *B.* 22. 1391. — [2] *B.* 25. 478. — [3] *M. Ch.* 12. 339. — — [4] *B.* 16. 2153.

BAMBERGER und FREW[1] kamen vom isokumarinkarbonsauren Silber zum Isokumarin,

CO
O
CH
CH ,

indem sie das scharfgetrocknete Silbersalz mit dem doppelten Gewicht Tonkachelpulver mischten, und in Portionen von je 2,5 g des Salzes aus kleinen Glasretörtchen bei möglichst niedrig gehaltener Temperatur destillierten. Die Operation im Vakuum vorzunehmen, wie es anfangs geschah, bot keinen Vorteil. Sie verwandten das Silbersalz, nachdem sie sich überzeugt hatten, daß das einfache Erhitzen der Säure zum Zweck der Kohlensäureabspaltung als Darstellungsmethode hier nicht brauchbar ist.

PECHMANN[2] unterwarf, da das trockene Silbersalz der Kumalinsäure nicht zugänglich ist, an dessen Stelle das Quecksilberoxydulsalz der Destillation, indem er je 20 g desselben aus kleinen tubulierten Retorten im Wasserstoffstrome verarbeitete. Die Ausbeute betrug bis 30 Prozent der Theorie an Kumalin nebst Kumalinsäure und Quecksilber. WALLACH[3] beobachtete, daß bei der trockenen Destillation der α-Fenchokarbonsäure sich außer Anhydrofenchokarbonsäure eine ziemliche Menge einer gelbgefärbten Substanz bildet. Letztere wird zum Hauptprodukt bei der Destillation des fenchokarbonsauren Bleies, und erweist sich als mit der Anhydrofenchokarbonsäure isomer. Dagegen geben fenchokarbonsaures Natrium oder Kupfer ganz andere Destillationsprodukte. Später lieferte ihm[4] das Bleisalz aber Karbofenchonon.

Dem Vorangehenden nach macht es den Eindruck, als ob bei der trockenen Destillation nur die Salze organischer Säuren mit anorganischen Basen zu bestimmten im vorhinein zu erwartenden Produkten führen. Diese noch fast allgemein geltende Auffassung ist aber sicher eine viel zu beschränkte, wie wir aus folgender Arbeit ersehen.

Von TSCHUGAEFF[5] rührt nämlich eine Methode her, durch trockne Destillation der Xanthogensäureester zu ungesättigten Kohlenwasserstoffen zu kommen.

Destilliert man die mit Hilfe von Schwefelkohlenstoff so leicht gewinnbaren Xathogensäureester von der allgemeinen Formel $C_nH_{2m-1}O—CS—SR$, wo R irgend ein Alkoholradikal (am leichtesten scheint die Reaktion bei $R = CH_3$ zu verlaufen) bedeutet, bei gewöhnlichem (oder schwach vermindertem) Druck, so erfolgt in der Regel eine Zersetzung, im wesentlichen gemäß der nachstehenden Gleichung:

$$C_n H_{2m-1} O—CS—RS = C_n H_{2m-2} + CSO + R—SH.$$

Teilweise scheint auch eine Nebenreaktion zu verlaufen:

$$C_n H_{2m-1} O—CS—SR = C_n H_{2m-2} + CS_2 + R—OH.$$

[1] *B.* 27. 207. — [2] *Ann.* 264. 305. — [3] *Ann.* 300. 300. — [4] *Ann.* 315. 275. — [5] *B.* 32. 3333.

In beiden Reaktionen entsteht ein ungesättigter Kohlenwasserstoff $C_n H_{2m-2}$, welcher leicht durch Destillieren, eventuell über metallischem Natrium, von den schwefelhaltigen Nebenprodukten befreit werden kann. Die Zersetzung geht leicht und bei verhältnismäßig niedriger Temperatur vor sich. Das Produkt wird sofort rein erhalten. Die Ausbeuten sind im allgemeinen befriedigend. Bei der trockenen Destillation des Menthylxanthogensäuremethylesters erhält man z. B. Menthen und Methylmerkaptan als Hauptprodukte. Man sammelt die übergehende äußerst übelriechende Flüssigkeit in einer gut gekühlten Vorlage und reinigt, nach Abtreiben der flüchtigen Bestandteile aus dem Wasserbade, den Rückstand durch mehrmaliges Destillieren, oder auch ein- bis zweistündiges Kochen über metallischem Natrium, und erhält schließlich ganz reines Menthen.

Destillieren im luftverdünnten und luftleeren Raume.

Viele Körper, die beim Druck der Atmosphäre nicht mehr unzersetzt flüchtig sind, lassen sich im luftverdünnten oder geradezu luftleeren Raume unzersetzt destillieren. Daher bedeutet das Arbeiten im luftverdünnten oder luftleeren Raume einen großen Fortschritt in der Kunst des Destillierens. Es ist infolge der Erfindung der Wasserluftpumpen, die auf Bunsen zurückgeht, eine ohne viele Mühe ausführbare Operation geworden.

So siedet der lange Zeit zu den Zuckern gerechnete, im Herzmuskel der Tiere sich findende Inosit, $C_6H_{12}O_6$ — er ist bekanntlich ein Benzolderivat, wie man jetzt weiß — im Vakuum unzersetzt bei 319°, während er beim Erhitzen an der Luft nach Art der Zucker verkohlt.

Merkwürdig ist, daß gewöhnliche, nicht zu große[1] und gar zu dünnwandige Siedekolben und Retorten, wenn sie zu Destillationen im luftverdünnten Raume dienen, und die Luft aus ihnen bis auf wenige Millimeter Druck, ja, völlig ausgepumpt ist, durch den äußeren Luftdruck trotz ihrer geringen Stärke im Glase so gut wie niemals zerdrückt werden. Man wähle die Retorten und Kolben nicht geräumiger als von ca. einem halben Liter Inhalt, weil bei größeren das Springen allerdings schließlich fast zur Regel wird.

Man kann sich also bei dieser Destillation der gewöhnlichen Glasapparate bedienen. Doch werden wir hernach für diesen Sonderzweck vorzüglich geeignete abgeänderte Formen derselben kennen lernen. Man destilliere niemals über freier Flamme, sondern stets aus Bädern, wie Figur 35 zeigt.

Auch kann man außer Kautschukstopfen sehr wohl gutgebohrte weiche Korkstopfen verwenden, die man nach Zusammensetzung des Apparates, wenn man ganz sicher gehen will, mit Kollodium überstreicht.

Was die Operation zu einer sehr schwierigen macht, ist, daß während des Destillierens die Flüssigkeiten im Siedekolben derartig stoßen, daß sie mit Leichtigkeit bis ins Kühlrohr geschleudert werden. Anschütz[2] macht

[1] *B.* 24. 927.
[2] *Destillation unter vermindertem Druck im Laboratorium.* Bonn 1887.

deshalb mit Recht in seiner Schrift darauf aufmerksam, daß erst die Erfindung DITTMARS aus dem Jahre 1869, welche den Übelstand beseitigt, diese Art der Destillation zu einer allgemein brauchbaren gemacht hat. DITTMARS Verfahren besteht einfach darin, daß während des Destillierens ein schwacher,

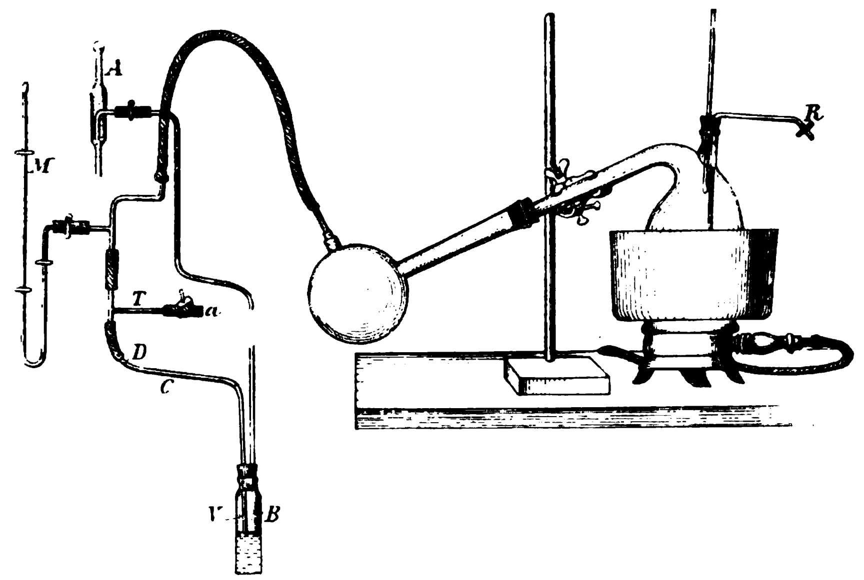


Fig. 35. Destillieren im luftverdünnten Raume mit Sicherheitsvorrichtungen nach LASSAR-COHN.

aber kontinuierlicher Strom trockenen Gases durch die siedende Flüssigkeit gesogen wird. Die Idee an sich rührt jedoch von PELLOGIO[1] her, der sie zuerst zur Aufhebung des Stoßens siedender Flüssigkeiten überhaupt empfohlen hat.*)

Destilliert man bei einem Vakuum von nur 0,3 mm Quecksilberdruck oder gar im Vakuum des Kathodenlichtes, wie es in neuerer Zeit auch häufig vorkommt (siehe den Schluß dieses Abschnittes), so kann das DITTMARsche Verfahren keine Anwendung finden.

Tiefe des Minderdrucks während des Destillierens nebst Regulieren des Vakuums.

Vor 20 Jahren empfahl noch KRAFFT[2] speziell unter einem Druck von 100 mm Quecksilber zu arbeiten, in dessen Höhe seine geringfügigen Schwankungen weit weniger auf den Stand des Thermometers influieren, als

[1] *Z. A.* 6. 396. — [2] *B.* 15. 1692.

*) Anmerkung: Im Abschnitt „Rühren und Schütteln“ werden wir einen Apparat kennen lernen, der aus Metall hergestellt und mit einem Rührwerk versehen, das Destillieren im luftverdünnten Raume ohne gleichzeitiges Durchleiten von Luft gestattet. Doch wird er nur in so seltenen Ausnahmefällen in Anwendung kommen können, daß er, was das Destillieren im luftverdünnten Raume anbetrifft, als ein ernstlicher Ersatz der Glasapparate, mit denen wir es in diesem Abschnitt zu tun haben, nicht in Betracht kommen kann.

bei sehr kleinen Pressionen. Unter diesem tritt, wie er bemerkt, außerdem das im letzteren Falle bereits ganz besondere Vorsicht zu seiner Vermeidung erfordernde Stoßen siedender Flüssigkeiten, über das wir bereits ausführliches gehört haben, kaum jemals auf. Er liegt aber zur vollständigen Schonung vieler Körper bereits tief genug. Namentlich aus dem als vorletzten angeführten Grunde will es mir scheinen, als ob bei einem Druck von 100 mm weit weniger gearbeitet wird, als vielleicht angebracht ist. Sehr häufig mag es bei ihm möglich sein, mit dem gleichen Erfolge, an Stelle eines komplizierteren, einen ganz gewöhnlichen, etwa aus einem CLAISENschen Kolben (siehe weiterhin) und einer Retortenvorlage hergestellten Apparat zu benutzen, den man luftdicht mit der Luftpumpe verbindet, wobei, wenn man Glassplitter ins Außenrohr des Kolbens gibt, jedes Luftdurchsaugen überflüssig sein mag.

Um die Pressionen in einem so einfachen Apparate stets bis auf mindestens 0,1—0,5 mm genau im Apparat wieder herstellen zu können, schaltet KRAFFT zwischen Apparat und Luftpumpe eine starkwandige Flasche *A*

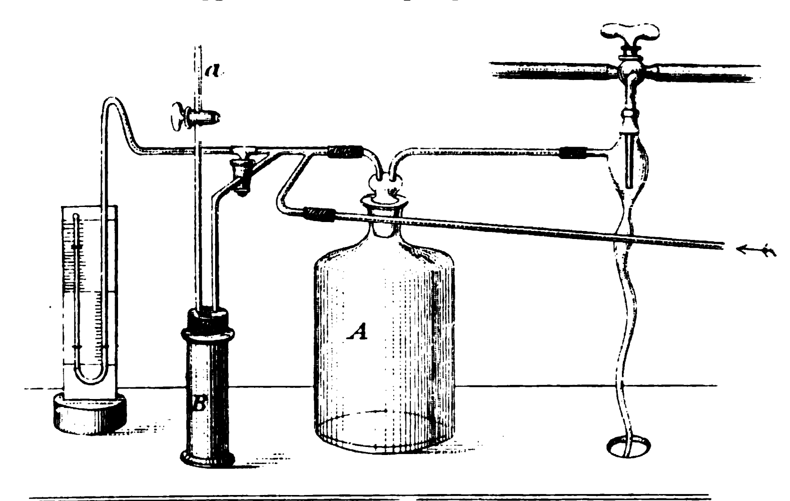


Fig. 36. Druckregulator für Vakuumdestillationen nach KRAFFT.

(Fig. 36) ein, welche bei genügender Größe zugleich den Gang etwa ausnahmsweise unregelmäßig arbeitender Luftpumpen nahezu vollkommen reguliert, die also als Vakuumreservoir fungiert. Kommuniziert nun dieser Raum mit der Atmosphäre (bzw. einem Wasserstoffgas- oder Kohlensäuregasometer) vermittelst des mit zwei Hähnen versehenen Apparats *B*, deren äußerer in eine feine Spitze endigt, so vermag man mit geringer Übung jeden beliebigen Stand des Manometers zu fixieren, zumal wenn man den Wasserzufluß der Pumpe schon ungefähr auf den betreffenden Druck eingestellt hat, und dieser Stand bleibt stundenlang unverändert.

Einen anderen Regulator hat KAHLBAUM[1] angegeben, der bei dieser Gelegenheit sich 5 Jahre nach KRAFFTS[2] Vorschlag dahin äußerte, daß man zur vollen Ausnutzung der Vorteile der Destillation im luftverdünnten Raume

[1] *B.* 25. 2885. — [2] *B.* 20. 1834.

erst dann komme, wenn der Druck auf oder unter 25 mm gesunken ist. Diese Anschauung ist jetzt allgemein, vielleicht also zu Unrecht, akzeptiert, und da die jetzt gebräuchlichen Wasserluftpumpen ein Vakuum von 8 mm meist mit Leichtigkeit liefern, pflegt bei einem Druck von 8—20 mm Quecksilber gearbeitet zu werden.

Krafft[1] hat weiter im Jahre 1895 mit Weilandt gezeigt, daß man im wirklich luftleeren Raume allerdings Resultate erhält, die die selbst bei sehr niedrigen Drucken erzielbaren wiederum gänzlich hinter sich lassen. Sein erster großer, mit der neuen Methode erzielter Erfolg war die Darstellung von Milchsäure im kristallisierten Zustande[2], worum man sich über ein Jahrhundert vergeblich bemüht hatte. Destilliert man Milchsäure, so lange noch im Apparat ein meßbarer Druck vorhanden ist, so bleibt sie entweder wasserhaltig, oder verliert teilweise Wasser und geht in Laktid oder Milchsäureanhydrid über, worauf die eigentliche Säure nicht mehr kristallisiert. Bei dem von ihm erzielten Vakuum blitzt, wie er nachher fand, bereits das Kathodenlicht auf, und so bezeichnet er seine Methode als Destillieren beim Vakuum des Kathodenlichtes.

Die Entwicklung, welche die Destillation im luftverdünnten Raume in den letzten Jahren genommen hat, zwingt bereits dazu, zwei Arten bei ihr getrennt zu halten, nämlich die eine, die bei ca. 8—20 mm Quecksilberdruck, und die zweite, die beim Vakuum des Kathodenlichtes oder doch bei nur ca. 0,25 mm Quecksilberdruck arbeitet. Erstere ist überall, wo Wasserleitung zum Anbringen einer Wasserluftpumpe vorhanden ist, leicht ausführbar. Die zweite erfordert dagegen eine weit feinere Apparatur, und auch ein ziemliches Geschick seitens des Experimentators.

Nachdem wir zuerst das auf beide bezügliche besprochen haben, bzw. auf die entsprechenden Unterschiede z. B. hinsichtlich der Luftpumpen hingewiesen haben, werden wir die beiden Destillationsarten alsdann getrennt behandeln.

Die Luftpumpen.

Wenn man sich mit einem Vakuum, in dem 10—20 mm Druck herrschen sollen, begnügt, besorgt also jede gewöhnliche Wasserluftpumpe die Evakuierung der Apparate in genügender Weise.

Zur Erreichung eines Druckes von nur 0,15 mm Quecksilber bedienen sich Fischer und Harries der zweistiefligen Gerykvakuumpumpe (siehe weiterhin).

Anders gestalten sich wiederum die Verhältnisse, wenn man bei einer Verdünnung, in der Kathodenlicht aufstrahlt, zu destillieren beabsichtigt. Für diesen Zweck empfiehlt Krafft[3] folgende verhältnismäßig einfache Pumpe (Lieferant für sie ist Desaga, Heidelberg), die er aus der von v. Babo, dem Erfinder dieser Art von Pumpen, angegebenen älteren Konstruktion entwickelt hat. Es sei nicht unterlassen, zu bemerken, daß für die Herstellung eines völligen Vakuums im chemischen Laboratorium noch viele andere Pumpen konstruiert worden sind, die wohl das gleiche leisten, aber komplizierter gebaut sind.

[1] *B.* 29. 1316. — [2] *B.* 28. 2591. — [3] *B.* 29. 2243.

Das Prinzip der Konstruktion ist hier das, daß durch eine Wasserluftpumpe Quecksilber kontinuierlich wieder gehoben wird, welches bei seinem Fall die letzten Reste der Luft aus den zu evakuierenden Räumen mit hinausnimmt. Die Benutzung der Pumpe erfordert einige Übung, die aber bald erlangt wird.

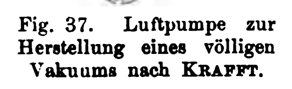


Fig. 37. Luftpumpe zur Herstellung eines völligen Vakuums nach KRAFFT.

Der Apparat als solcher wird durch eine mit dem oben aufgesetzten Schlauch in Verbindung stehende Wasserluftpumpe bis zu 10—20 mm evakuiert. Hierauf öffnet man vorsichtig den unteren Hahn, um durch diesen so viel getrocknete und durch Watte filtrierte Luft eintreten zu lassen, daß in der links befindlichen engen Steigeröhre Quecksilbersäulen in geeigneten Intervallen emporsteigen. Das gehobene Quecksilber passiert die zwei weiteren Röhren, die zusammen ein langes U-förmiges Schenkelrohr bildon und als sehr gut wirkender Luftfang dienen. Von großem Werte für den kontinuierlichen Gang des Apparates ist der in einen absteigenden Schenkel eingesetzte Hahn, vermittelst dessen sich die Schnelligkeit des fallenden Quecksilbers in sehr vollkommener Weise regulieren läßt. Das gehobene und von Luft befreite Quecksilber gelangt in die (von links) vierte Röhre, die SPRENGELsche Pumpe, die durch Schliffe mit dem zu evakuierenden Apparat verbunden ist. Die abgesaugte Luft tritt aus dem Fallrohr in die fünfte, rechts befindliche Röhre unten ein, um aus demselben durch die Wasserluftpumpe abgesaugt zu werden. In dieser letzten Röhre befindet sich in einer Erweiterung so viel Quecksilber, daß die Einmündung der Fallröhre stets unten abgesperrt bleibt, wo durch ein Eindringen der äußeren verdünnten Luft in das innere eigentliche Vakuum unmöglich wird. Sollte im Steigrohr links zu viel Quecksilber gehoben werden, dann fließt es oben sofort in dieses rechts befindliche Rohr ab, und so behält das Quecksilber in den verschiedenen Teilen der Pumpe stets das gleiche Niveau. Bei etwa zu langsamer Hebung des Quecksilbers bleibt so das eigentliche Vakuum immer vollkommen abgesperrt. Es kommt also nur darauf an, daß die äußere Wasserluftpumpe genügend funktioniert. Ob regelmäßig oder unregelmäßig, ist kaum von Bedeutung, besonders wenn man eine große Flasche als Vakuumreservoir einschaltet. Durch einen Hahn, den man noch leicht vor dem zur Wasserluftpumpe ableitenden Schlauch einsetzen kann, läßt sich das ganze Vakuum erforderlichenfalls beliebig lange abschließen.

Beim Gebrauch ist der Apparat auf ein schmales Brett geschraubt und hat dann ziemlich genau die Dimensionen eines Quecksilberbarometers, so daß

er fast, ohne Raum zu beanspruchen, an jede Tischwand angelehnt oder befestigt werden kann. Die sorgfältige Reinigung des in wenigen Minuten abgeschraubten und zwischen die flache Hand und den Daumen gelegten Apparats erfordert höchstens 20—30 Minuten. Wo man die Hilfe eines geschickten Glasbläsers hat, kann man diese Pumpe genau nach v. Babo als zusammenhängendes Ganzes anfertigen lassen und benutzen. An Stelle der nach längerem Gebrauch stets springenden Fallröhre wird dann eben eine andere eingesetzt, was indessen immer umständich ist. Zur Beseitigung dieses Übelstands kann man aber mit Hilfe eines Schliffs und einer Kautschukverbindung, welche die Figur zeigt, bequemer noch mit zwei Schliffen die Fallröhre als besonderes, leicht abzuhebendes und zu ersetzendes Stück herstellen. Außerdem umgibt Krafft sie noch mit einer weiteren Mantelröhre, die mit Quecksilber bis oben gefüllt ist, so daß das Springen der Fallröhre während eines Versuchs den letzteren in der Regel nicht stören wird.

Sämtliche Hähne und Schliffe werden mit einem Hahnfett aus weißem Wachs und Adeps lanae (für Zimmertemperatur 2:1) gedichtet, was sich leicht so ausführen läßt, daß das Quecksilber in keine Berührung mit dem Schmiermittel kommt.

Von welcher Wichtigkeit dieser scheinbar nebensächliche Umstand ist, geht aus folgenden Bemerkungen Kraffts[1] hierüber hervor. Bekanntlich besteht seit jeher eine der größten Schwierigkeiten aller Vakuumapparate in der vollständigen Dichtung von Schliffen und Hähnen, und wir hätten vielleicht nicht monatelang die Babosche Pumpe ohne nennenswerte Störungen benutzen können, hätte uns nicht ein nahezu vollkommenes Dichtungsmittel für Schliffe und Hähne aller Art in dem genannten Gemisch aus weißem Wachs und Wollfett, sogenanntem Adeps lanae[2] zu Gebote gestanden. Dasselbe ist so gut wie nicht flüchtig, und ebenso zäh als homogen. Äußerst schwierig verseifbar, wird es nie ranzig. Es erhalten sich daher bei seiner Anwendung luftleere Räume sehr lange Zeit. Mit einem ganz gewöhnlichen Glashahn, der durch Adeps lanae gedichtet war, verschlossene Manometer zeigten das völlige Vakuum noch nach vielen Monaten, d. h. solange sie beobachtet wurden. Die Anwendbarkeit dieses Mittels (aber auch wohl anderer guter Wollfette) erstreckt sich natürlich auch auf Luftpumpenglocken, Exsikkatoren und ähnliches. (Siehe bei den Vakuumexsikkatoren im Abschnitt „Trocknen fester Körper".)

Die Arbeitsleistung der Wasserluftpumpe wird zu Beginn des Versuchs für den eigentlich zu evakuierenden Raum völlig ausgenutzt, und zugleich auch die Arbeitszeit der Queksilberluftpumpe wesentlich abgekürzt, wenn in der rechts befindlichen Röhre ein in der Figur nicht angegebener Hahn eingesetzt ist, oberhalb dessen man anfangs alles Quecksilber des darunter befindlichen Reservoirs aufspeichern kann. Hierdurch wird die zwischen der Wasserluftpumpe und dem eigentlichen Vakuum eingeschaltete, hemmende Quecksilberschicht beliebig lange eliminiert. Für die betreffende Frist muß die Kommunikation zwischem dem unteren Reservoir, bzw. dem eigentlichen Vakuum und der Wasserluftpumpe durch eine weitere, auf der Figur gleichfalls fehlende sechste Röhre hergestellt werden. Auch diese Form der v. Baboschen Pumpe liefert Desaga.

[1] *B.* 28. 2587. — [2] *B.* 29. 1322.

Nach KRAFFT ist die Zerbrechlichkeit des Apparats in der Hand dessen, der mit dem LIEBIGschen Kaliapparat umzugehen gewohnt ist, nicht groß. Störend ist nur die Zerbrechlichkeit der Fallröhre, mit der man sich abfinden muß. Für die Leistungsfähigkeit der Pumpe sei folgendes angeführt. Ein nicht getrockneter Literkolben war nach 30 Minuten bis zur verschwindenden Ablesbarkeit des Quecksilbermanometers evakuiert, nach 50—60 Minuten zeigte sich reines Kathodenlicht und nach einigen Stunden war auch dieses wieder verschwunden, das Vakuum also ein möglichst vollkommenes geworden. Fünfzig Stunden fiel das Quecksilber ununterbrochen in der dünnwandigen Sprengelröhre. Erst da wurde das Vakuum plötzlich schlechter, d. h. es trat unvermittelt wieder Kathodenlicht auf und bei näherem Zusehen zeigte es sich, daß die Sprengelröhre schließlich gesprungen, ein Eindringen der Luft aber durch das in der umgebenden Mantelröhre befindliche Quecksilber verhindert worden war. Die Pumpe muß also wohl nach diesen Erfahrungen als eine der besten bezeichnet werden.

Es sei hier auch das von DEWAR[1] angegebene Verfahren zur schnellen Erzeugung hoher Luftleere angegeben, weil es gelegentlich sehr brauchbar sein mag. Frisch geglühte Holzkohle besitzt bekanntlich die Eigenschaft, Gase zu absorbieren und festzuhalten. Die Absorptionsfähigkeit nimmt um ein vielfaches zu, wenn die Holzkohle auf einer niedrigen Temperatur gehalten wird und ist dann so bedeutend, daß die Kohle einen abgeschlossenen Raum binnen kurzer Zeit gänzlich luftleer macht. Es genügt, an dem luftleer zu machenden Gefäß ein seitliches Ansatzrohr anzubringen, in dieses die am besten aus Kokosnußschale gewonnene Kohle hineinzubringen und nunmehr das Seitenrohr in flüssige Luft zu tauchen. Binnen weniger Minuten erhält man ein zur Erzeugung von Kathoden- und Röntgenstrahlen geeignetes Vakuum. Während der Drucklegung des Buches haben WOHL und LOSANITSCH[2] einen auf diesem Prinzip aufgebauten Apparat für chemische Laboratorien ausführlich beschrieben.

Weitere Methoden zur völligen Evakuierung des Destillationsraumes, die ein vorheriges Füllen des Apparates mit Kohlendioxydgas verlangen, lernen wir weiterhin kennen.

Fernhalten der Feuchtigkeit vom Destillierraum.

Ist die von der Wasserluftpumpe her in den Apparat tretende Feuchtigkeit störend, so schaltet man zwischen beiden ein mit Phosphorsäureanhydrid gefülltes Rohr ein.

Andererseits braucht man hochsiedende Öle nicht erst, wie es bei gewöhnlichen Destillationen, um bei diesen das Stoßen zu vermeiden, doch stets zu empfehlen ist, durch irgend ein Trockenmittel, wie Chlorcalcium, vom Wasser zu befreien, sondern man kann sie bei vermindertem Druck direkt destillieren, indem hier zuerst das Wasser übergeht. So teilt KNOEVENAGEL[3] mit, daß, wenn man im Destillierapparat rohen Methylendimalonsäureester bei 12 mm Druck längere Zeit auf 50° erwärmt, alles Wasser fortgeht, worauf der Ester selbst zwischen 190° und 200° ruhig überdestilliert.

[1] *Technische Rundschau* Sept. 1905. — [2] *B.* 38. 4149. — [3] *B.* 27. 2346.

Sicherheitsvorrichtungen.

Um bei einem Platzen des evakuierten Apparats, welches zwar außerordentlich selten vorkommt, immerhin aber doch eintreten kann, durch seine umhergeschleuderten Teile nicht verletzt zu werden, tut man gut, bei solchen Destillationen eine Schutzbrille, und noch besser eine Schutzmaske aufzusetzen.

Da für gewöhnlich mit den üblichen Wasserluftpumpen gearbeitet wird, kann es namentlich bei Anfängern vorkommen, daß sie nach beendeter Vakuumdestillation plötzlich den Wasserleitungshahn schließen, worauf Wasser bis in das Destillat zurückspritzen wird. Es ist deshalb gut, zwischen ihm und der Pumpe eine große leere Flasche zur etwaigen Aufnahme dieses Wassers oder ein Rückschlagventil, bzw. beide einzuschalten. Das Rückschlagventil besteht aus dem ein wenig zugespitzten Glasstab *A*, über welchen an der Zuspitzung ein Stückchen Gummischlauch gezogen ist. Er liegt in der Röhre *B* freibeweglich. Tritt Rücksteigen des Wassers von der Pumpe her ein, so nimmt dieses den Glasstab mit, der sich in einer Verengung des Rohres *C* festklemmt, welches hierdurch für den Durchgang des weiter ankommenden Wassers gesperrt ist.

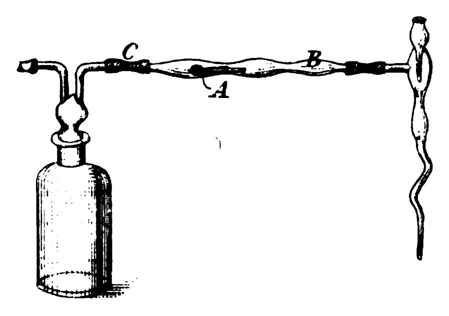


Fig. 38. Rückschlagventil.

Diese nicht absolut zuverlässige Vorrichtung ist im Königsberger Laboratorium durch eine scheinbar etwas kompliziertere, aber völlig sicher funktionierende Einrichtung ersetzt, die sich ebenfalls jeder leicht selbst herstellen kann, und welche sich in zwanzigjähriger Benutzung ausgezeichnet bewährt. Wir finden sie auf Figur 35 mit abgebildet. Sie besteht in folgendem: Von der Luftpumpe *A* geht ein Rohr durch einen Stopfen bis in den Hals einer Flasche *B*, welche Quecksilber enthält, und durch die zweite Durchbohrung des Stopfens geht ein Rohr *C*, welches zum Destillationsapparate führt, bis unter das Quecksilber. Infolgedessen muß die durch die Luftpumpe aus dem Apparat gesogene Luft durch dieses Quecksilber hindurchgehen. Die Länge dieses zweiten Rohres betrage bis zum Punkte *D* gegen 800 mm. Mit ihm wird nach Einschaltung eines T-Stückes der zu evakuierende Apparat verbunden. Hört die Wirksamkeit der Pumpe selbst ganz plötzlich auf, so wird das Quecksilber etwa 760 mm in diesem Rohr *C* in die Höhe steigen. Da dieses aber schon bis *D* gegen 800 mm lang ist, kommt nichts davon in den evakuierten Destillationsapparat, dessen Inhalt somit niemals durch eine Unregelmäßigkeit der Luftpumpe gefährdet ist.

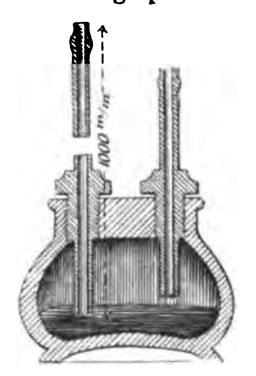


Fig. 39. Eiserner Quecksilberbehälter, welcher als Sicherheitsvorrichtung bei Destillationen im luftverdünnten Raume eingeschaltet werden kann, nach LASSAR-COHN.

Am T-Stück befindet sich ein ins Freie führendes Stück Gummischlauch *a*, welches während der Destillation durch einen Schraubenquetschhahn ver-

schlossen ist. Der Quetschhahn ermöglicht nach ihrer Beendigung durch langsames Öffnen ein ruhiges Wiedereinströmenlassen von Luft in den evakuierten Apparat. Die weitere Abzweigung vom Rohre *C* führt zum Manometer *M*. (Kähler und Martini, Berlin, haben die Vorrichtung verbessert, indem sie das am Boden stehende Quecksilbergefäß nebst den zum Tische hinaufführenden Glasröhren aus Eisen, siehe Fig. 39, anfertigen ließen. Der Gebrauch des Apparats im übrigen wird dadurch in keiner Weise beeinflußt, nur sind die auf dem Boden des Raumes stehenden Teile unzerbrechlich.) Der Quetschhahn *R* ermöglicht die Regulierung der zum Aufheben des Stoßens durch die zu destillierende Flüssigkeit perlende Luft, und die Verengung des Glasrohrs bei *V* verhindert ein übermäßig schnelles Hinaufspringen des Quecksilbers nach dem Abstellen der Luftpumpe.

Manometer (Vakuummeter).

Die in Verwendung stehenden Manometer sind nichts anderes als abgekürzte Quecksilberbarometer. Fig. 40 stellt ein solches von transportabler Form dar, wie es meistens bei Vakuumdestillationen benutzt wird. Die auf Spiegelglas angebrachte Skala gestattet ein recht genaues Ablesen des während der Destillation im Apparate noch vorhandenen Drucks.

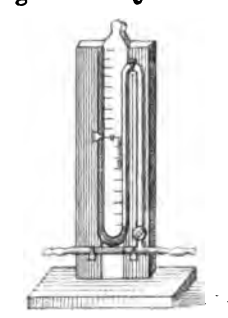


Fig. 40. Manometer.

Vis[1] hat darauf hingewiesen, daß diese U-förmigen Vakuummeter den Nachteil haben, bald ungenau zu werden, zumal dann, wenn das Quecksilber einige Male schnell in den geschlossenen Schenkel zurückgeschlagen ist.

Hierbei springt bekanntlich auch öfter der Kopf des geschlossenen Endes ab, indem er dem Anprall des Quecksilbers nicht zu widerstehen vermag. Verfasser hat an seinen Apparaten diesen letzteren Übelstand seit vielen Jahren dadurch endgültig beseitigt, daß er das Rohr sich ziemlich dicht unterhalb des geschlossenen Schenkels sehr stark verengen läßt. Indem das hinaufspringende Quecksilber sich jetzt durch diese enge Stelle zwängen muß, verliert sein Stoß so sehr an Kraft, daß das Zerschlagen des Apparats niemals mehr eintritt.



Fig. 41. Kopf eines Quecksilbermanometers mit Schutzverengung nach Lassar-Cohn.

Bei schellem Zurückschlagen des Quecksilbers wird aber nach Vis stets auch etwas Luft mitgerissen, und damit ist ein dauernder Fehler vorhanden. Da man von Metallvakuummetern von vornherein keine große Genauigkeit erwarten kann, hat er folgendes Vakuummeter, das diesen Übelstand nicht zeigt, konstruiert, das sich bei ihm seit längerer Zeit gut bewährt hat.

Es ersetzt im Laboratorium zugleich ein Barometer.

Das Gefäß *B* des Heberbarometers *A* hat eine besondere, nämlich größere Form als gewöhnlich. In dasselbe taucht die mit dem zu evakuie-

[1] *Ch. Z.* 24. 37.

renden Raume zu verbindende Röhre *C*, welche an dem einen Ende *a* ausgezogen und in entgegengesetzter Richtung vom Barometerrohr umgebogen ist, natürlich so, daß die Öffnung bei *a* noch unter dem Quecksilber steht. Dieses ebenso wie die Biegung bei *b* an dem Barometerrohr hat den Zweck, beim Abstellen der Luftleere etwa mitgerissene Luft aus dem Barometervakuum fern zu halten. An dem anderen Ende von *C* befindet sich ein Dreiweghahn, welcher eine Kommunikation des Endrohrs *c* sowohl mit dem Rohre *C*, als mit der Atmosphäre gestattet. Am Rohre *C* ist ein verschiebbarer Zeiger angebracht. Zwischen beiden Röhren *A* und *C* ist weiter ein in Millimeter geteilter Maßstab so verschiebbar, daß der Zeiger oben an seinem Nullpunkte auf die Barometerhöhe eingestellt werden kann. Neben *A* ist ein ebenfalls in Millimeter geteilter Maßstab verschiebbar, welcher sich mittels Stellschraube verschieben läßt, so daß der Nullpunkt auf den unteren Quecksilberspiegel in *B* eingestellt werden kann. Der Nullpunkt ist in der bei Barometern üblichen Art durch eine Spitze festgelegt. Mittels des an *C* angebrachten verschiebbaren Zeigers mißt man die Entfernung des herrschenden Vakuums von der absoluten Luftleere an dem zwischen *C* und *A* sich befindenden Maßstab *D* ab. An der Seite hängt ein Lot. Das Ganze ist auf Holz montiert und zum Aufhängen eingerichtet. Verfertigt wird der Apparat von Kramer in Freiburg i. B.

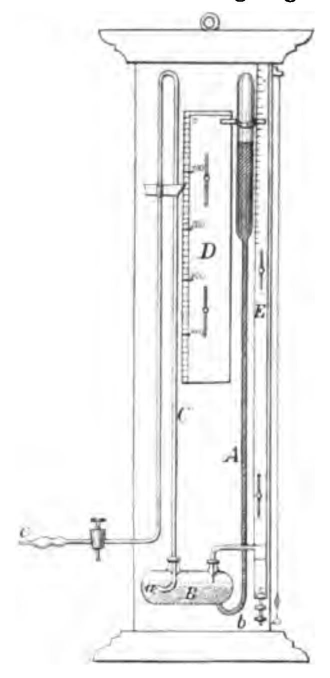


Fig. 42. Manometer für genauere Druckablesungen nach VIS.

Destillierkolben für Vakuumdestillationen.

Die regelmäßige Anwendung der Vakuumdestillation mit ihren großen Vorteilen wird sehr erleichtert, wenn man sich eine Anzahl von Destillierkolben verschiedenen Inhalts, aber mit gleich langen und gleich weiten Hälsen und Abflußröhren anfertigen läßt, sowie stets die gleiche Rohrstärke zur Herstellung der Kapillarenspitze benutzt, so daß dauernd dieselben Stopfen verwendet werden können.

Wir wissen, daß zur ruhigen Destillation im fast luftleeren Raume das Durchperlen eines Luftstroms (oder indifferenten Gasstroms) durch die zu destillierende Flüssigkeit nötig ist. Auf Abbildung 35 sehen wir, wie dieses sich an einer gewöhnlichen Retorte und natürlich ebenso gut an einem Kolben erreichen läßt. Durch einen doppelt durchbohrten Stopfen führt man erstens ein Thermometer, und zweitens ein an seinem unteren Ende innerhalb der Retorte zu einer Kapillare ausgezogenes Glasrohr.

ANSCHÜTZ hat die Kapillare, wie nebenstehend abgebildet ist, gleich in einen Kolben mit einschmmelzen lassen oder, wenn ein Thermometer an-

zubringen nicht nötig ist, die Kapillare mittels Gummischlauchs in dem ausgezogenen Halse eines Kolbens zu befestigen empfohlen, welche letztere Anordnung in ihrer Einfachheit viel für sich hat.

Hinsichtlich des weiteren Abdichtens der Apparate wollen wir hier gleich erwähnen, daß man lange Zeit des Dichthaltens halber, wenn möglich, keine Kork-, sondern nur Kautschukstopfen bei der Zusammenstellung der-

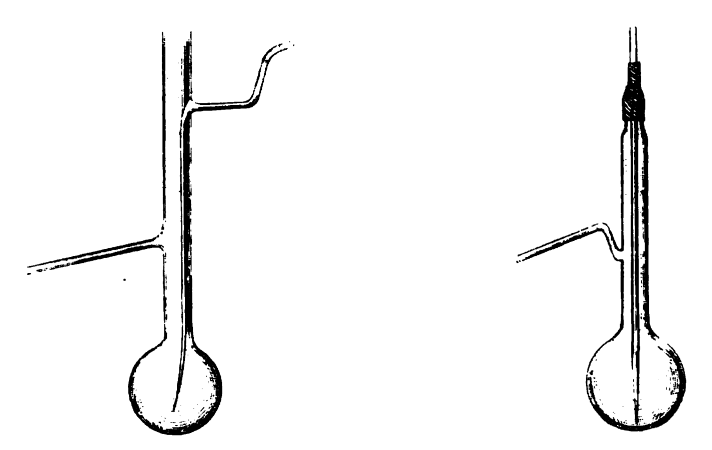


Fig. 43. Destillierkolben nach ANSCHÜTZ.

artiger Apparate anwandte. Dann teilte aber BRÜHL[1] mit, daß zum Dichten von etwaigen Korkverschlüssen dicke Kollodiumlösung die besten Dienste tut. Die Korke werden durch diese wie glasiert und ebenfalls absolut luftdicht. Hiernach sind diese also nicht als ganz ausgeschlossen zu betrachten, was für einfach ausgestattete Laboratorien, in denen nicht gleich Kautschukstopfen von jeder Größe vorhanden sind, immerhin von Interesse ist. Später ist BRÜHL[2] nochmals auf diesen Punkt zurückgekommen, indem er angibt, daß er jetzt bei Vakuumdestillationen immer Kautschukstopfen benutzt, zumal sie auch bei hohen Temperaturen nicht mehr als Korkstopfen angegriffen werden, indem sie, wenn in geeigneten Abständen angebracht, von den heißen Dämpfen kaum erreicht werden.

Weiter empfiehlt sich nach HELL und JORDANOFF[3] bei Benutzung von Kautschukstopfen das zu einer Kapillare ausgezogene Rohr durch eine besondere Klammer festzuhalten, indem es nach ihnen öfters vorkommt, daß diese Glasröhre während der Destillation infolge des Erweichens des Kautschuks, der allzu sehr den heißen Dämpfen ausgesetzt gewesen sein muß, was vielleicht nicht immer zu vermeiden ist, in die Retorte hineingepreßt wird, wodurch ihre Kapillare abgebrochen und die im schönsten Gange befindliche Destillation auf das störendste unterbrochen wird. Die ANSCHÜTZschen Kolben mit eingeschmolzener Kapillare bringen den Nachteil mit sich, daß sich die Kapillare, sobald der Destillationsrückstand stark schmierig ist, schwer oder gar nicht reinigen läßt. Unter Benutzung des von ANSCHÜTZ angewandten Prinzips hat LEDERER[4] durch eine kleine Abänderung des ge-

[1] *B.* 24. 3375. — [2] *B.* 26. 2510. — [3] *B.* 24. 637. — [4] *Ch. Z.* 19. 751.

wöhnlichen Fraktionskolbens den erwähnten Übelstand vermieden. Dieselbe besteht darin (s. Fig. 44), daß zwischen dem eigentlichen Siedegefäß und dem Steigrohr ein zylindrisches Gefäß eingefügt wurde, das an dem eingezogenen Teil einen Ansatz trägt. In diesen wird mittels Stopfens ein an beiden Enden kapillar (möglichst fein) ausgezogenes Glasrohr eingesetzt. Das in den Siederaum mündende Kapillarende kann durch geeignete Stellung des Stopfens und infolge seiner Biegsamkeit leicht bis zur tiefsten Stelle des Kochgefäßes geführt werden, so daß die Wirkung der Kapillare bis zum letzten Augenblicke der Destillation zur Geltung kommt. Der Apparat ist von Bender und Hobein in München zu beziehen.

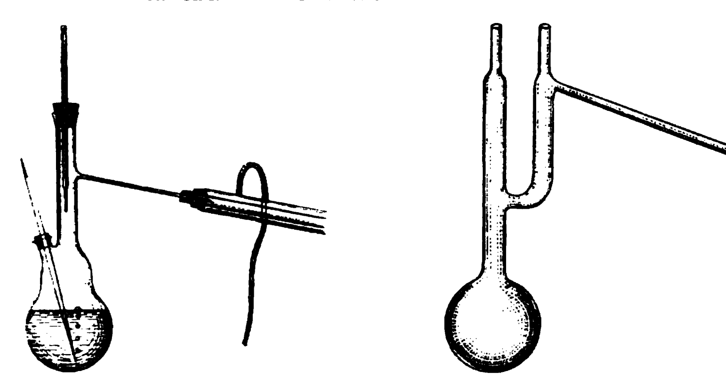


Fig. 44. Destillierkolben nach LEDERER.

Fig. 45. Destillierkolben nach CLAISEN.

Der Kolbenhals bei den CLAISENschen[1] Destillierkolben, welches die gegenwärtig wohl am meisten benutzten sind, und zu deren Besprechnng wir jetzt übergehen, ist zweiteilig. Das eine Stück dient zum Einbringen des Kapillarrohrs, der seitliche Ansatz zur Aufnahme des Thermometers. Die oberen Öffnungen sind von solcher Weite, daß ein Stück Kautschukschlauch bequem hinübergezogen und andererseits das Kapillarrohr und das Thermometer noch leicht durchgeschoben werden können. Sie können aber natürlich auch genügend groß für einfach durchbohrte Stopfen sein. Man vermeidet hier jedenfalls die Übelstände, welche die Anwendung der doppelt durchbohrten Kautschukstopfen mit sich bringt, nämlich das häufige Abbrechen der Kapillarfäden und das Zerdrücktwerden der Thermometer. Außerdem ist von ganz besonderer Wichtigkeit, daß bei ihnen bei stoßweisem Sieden ein Überschleudern der Flüssigkeit bis in den Kühler hier schon an sich weniger möglich, als bei einem einfachen Kolbenhals ist. So gut wie ganz kann es vermieden werden, wenn man in das Seitenrohr, das dann oben nicht verengt sein kann, gröbere Glasstücke, die nicht in den Siedekolben zu fallen vermögen, einfüllt, welche den Stoß der aufwärts geschleuderten Flüssigkeit brechen.

Noch sicherer wird dieses erreicht, wenn man einem Vorschlag von ANGELI[2] folgt. Nach ihm kommt es nämlich manchmal vor, daß trotz aller Vorsichtsmaßregeln bei kleinen Flüssigkeitsmengen Überhitzungen eintreten,

[1] *Ann.* 277. 178. — [2] *C.* 1893. 2. 936.

durch die ein Teil der Flüssigkeit in die Vorlage geschleudert wird. Zur Vermeidung des Übelstandes füllt er nun den Destillierkolben fast vollständig mit Glaswolle, und erst, nachdem diese die Flüssigkeit aufgesogen hat, destilliert er aus einem Bade.

Den Raum über den groben Glasstücken kann man, wie CLAISEN weiter empfiehlt — natürlich nur bei Flüssigkeiten von nicht zu hohem Siedepunkte —, mit Glasperlen ganz oder teilweise ausfüllen, und so die Vorteile der HEMPELschen Kolonne mit der Vakuumdestillation verbinden. Auf letztere Weise hat er viel raschere Trennungen und viel schärfere Siedepunkte erzielen können als bei dem gewöhnlichen Verfahren. Indes auch schon ohne die Glasstücke und Glasperlen machen sich infolge des vom Dampf zurückgelegten längeren Weges die Unterschiede des Erhitzens über freier Flamme und der Destillation aus einem Bade, welch letzteres Verfahren Verfasser also stets anwendet, nicht in dem Maße geltend, wie bei dem einfachen Kolbenhalse.

Vorlagen für Vakuumdestillationen.

Hat man Flüssigkeiten im luftverdünnten Raume zu destillieren, so kann man sich meist der gewöhnlichen Vorlagen bedienen, wie Fig. 35 zeigt. Erstarrt das Übergehende jedoch rasch, so müssen Verstopfungen im Kühlrohr eintreten, da man es an der Stelle, wo sich Kautschukverbindungen befinden, nicht von außen anwärmen kann. In solchem Falle bedient man sich deshalb direkt an die Kolben angeschmolzener Vorlagen von genügendem Fassungsraum. In ihnen kann das Erstarrende auch während der

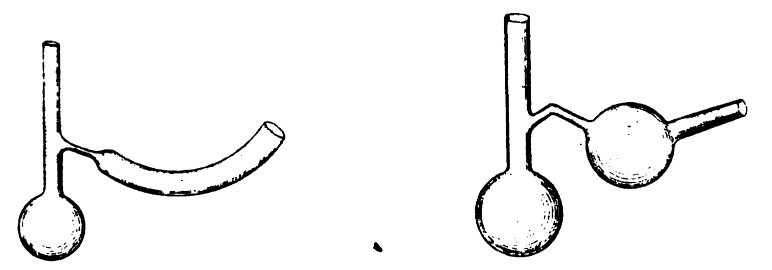


Fig. 46. Destillierkolben mit angeschmolzener Vorlage nach ANSCHÜTZ.

Destillation durch Wiederanwärmen zum Schmelzen gebracht werden. Von den beiden abgebildeten Formen rührt die erste, sowie die Idee selbst, von ANSCHÜTZ, die zweite Form von MUENCKE her.

Also derartig kurze Ansätze genügen meist schon bei Destillationen im luftverdünnten Raume als Kühlvorrichtung, namentlich wenn man sie in Eiswasser legt oder, nachdem man sie mit Fließpapier umwickelt hat, mit Wasserleitungswasser berieselt. Fast stets reicht, falls diese Vorrichtung nicht genügt, aber ein längeres Glasrohr als Kühler infolge der Luftkühlung aus. Wirkliche Wasserkühler, wie wir sie auf den Figuren 44, 48 und 52 sehen, sind nur selten nötig.

Fraktioniertes Destillieren im luftverdünnten Raum.

Um bei Vakuumdestillationen die Vorlagen wechseln zu können, ohne die Destillation selbst unterbrechen zu müssen, sind zahlreiche Apparate angegeben worden. Falls die Vorlagen abnehmbar sein sollen, müssen sie ermöglichen, daß, obgleich das Vakuum im Destillationsraum erhalten bleibt, dennoch Luft wieder in die Vorlage strömt, da es sonst infolge des äußeren Luftdrucks unmöglich ist, sie los zu nehmen. Daher lassen sich an diesen Apparaten Dreiweghähne nicht umgehen, sobald es sich um größere Flüssigkeitsmengen handelt, während Brühl[1] für kleinere Mengen diese zu vermeiden verstanden hat, wie wir an seinem Apparate sehen, welcher im Anschluß an ein von Konowalow[2] zuerst angewandtes Prinzip konstruiert ist.

Der bei *a* zu evakuierende, einerseits offene und mit abgeschliffenem Rande versehene Glaszylinder *A* ist durch einen aufgeschliffenen Deckel verschließbar. In den seitlichen Tubus des Zylinders *A* ist mittels Kautschukstopfens das Destillationsrohr *c* eingepreßt. Der zentrale Tubulus *d* im Deckel wird von einem mit Griff versehenen Glasstabe *e* durchsetzt, dessen Dichtung

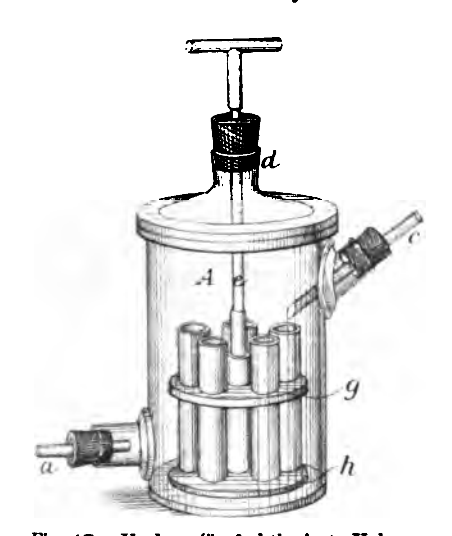


Fig. 47. Vorlage für fraktionierte Vakuumdestillation nach Brühl.

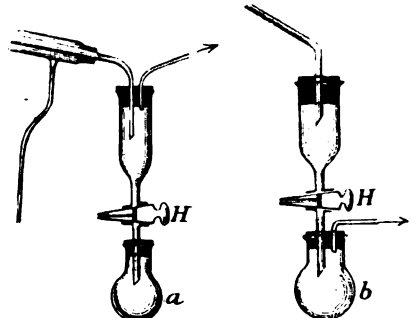


Fig. 48. Vorlagen für fraktionierte Vakuumdestillation nach Lederer.

ebenfalls mittels eines Kautschukstopfens geschieht. Dieser Glasstab reicht fast bis zum Boden des Zylinders *A* und ist in einiger Entfernung vom unteren Ende durchbohrt. In die Bohrung ist ein Stift eingelassen, an welchen mittels Bajonettverschlusses der Rezipientenhalter angehängt werden kann. Dieser besteht aus einer Hülse, an welcher die Scheiben *g* und *h* befestigt sind. In ihre kreisförmigen Ausschnitte werden die als Vorlagen dienenden Probiergläser eingesetzt.

Mit Hilfe dieser Vorrichtung ist es möglich, nach dem Evakuieren des Zylinders *A* die Scheiben in ihm zu drehen, und so das Destillat fraktioniert in den einzelnen Gläschen aufzufangen, ohne irgend etwas am Apparate öffnen zu müssen. Als Dichtungsmittel für Deckel und Zylinder wird man

[1] *B.* 21. 3339 u. 26. 2510. — [2] *B.* 17. 1585.

die auf S. 61 empfohlene Fettmischung benutzen. Der schon vor 18 Jahren konstruierte Apparat hat sich sehr bewährt und wird viel benutzt.

Wir geben weiter die Abbildung und Beschreibung zweier von LEDERER[1] angegebenen Vorlagen wieder. An sie soll sich die von FOGETTI angegebene Form schließen, und fügen hieran Abbildung und Beschreibung eines von BENDER und HOBEIN in München gelieferten Apparates, der sich nach des Verfassers Erfahrungen ausgezeichnet bewährt. Das Prinzip dieses Apparates (Fig. 50) hat THORNE[2] angegeben. Wir glauben, daß man mit einem dieser Apparate stets zum gewünschten Ziele gelangen wird, und gehen auf die anderen vorgeschlagenen Konstruktionen deshalb nicht weiter ein.

Auf Fig. 48 a sehen wir, wie das aus einem Kühler kommende Destillat in einen Vorstoß läuft, durch dessen doppelt durchbohrten Stopfen ein zweites

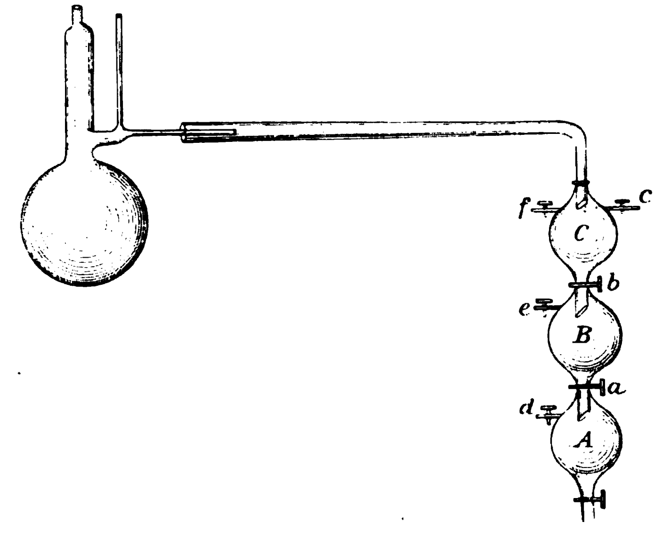


Fig. 49. Apparat für fraktionierte Vakuumdestillation nach FOGETTI.

Rohr zur Luftpumpe führt. Der Dreiweghahn H gestattet auch das als Vorlage dienende Kölbchen mit dem Destillationsapparat so zu verbinden, daß es ebenfalls luftleer gepumpt wird. Will man es abnehmen, nachdem eine Fraktion bei bestimmtem Siedepunkt übergegangen ist, so stellt man nunmehr den Dreiweghahn um, daß wohl das Vakuum im Destillationsapparat bei fortarbeitender Pumpe erhalten bleibt, aber Luft in das Vorlagekölbchen treten kann. Hierauf kann man es abnehmen, durch ein anderes ersetzen und nach erneuter Hahnumstellung mit dem Fraktionieren fortfahren.

Fig. 48 b gestattet während der Abnahme des Vorlagekölbchens nach entsprechender Umstellung des Dreiweghahns H die Luftpumpe abzustellen, und nach Ersatz desselben durch ein anderes erst dieses wieder luftleer zu pumpen, bevor man es von neuem mit dem Destillationsapparat in Verbindung setzt. Dieses ist bei 48 a nicht angängig. Doch wird das geringe Luft-

[1] *Ch. Z.* 19. 751. — [2] *B.* 16. 1327.

quantum im Kölbchen durch eine gute Wasserluftpumpe so schnell nach dem Öffnen des Dreiweghahns abgesogen, daß es nicht viel zu bedeuten hat.

FOGETTI[1] hat folgenden Apparat zum fraktionsweisen Auffangen des Destillats bei Destillationen im luftverdünnten Raume angegeben, der sich ihm in dreijähriger Benutzung aufs beste bewährte.

Er umgeht wie der BRÜHLsche Apparat die Notwendigkeit, daß beim Wechsel der Vorlage jedesmal die Destillation unterbrochen werden muß, und besteht aus drei durch Verschmelzen luftdicht ineinander gefügten Scheidetrichtern. Jede der drei Kugeln ist in entsprechender Höhe mit einem seitlichen Ansatz mit Glashahn versehen, die oberste Kugel trägt aus praktischen

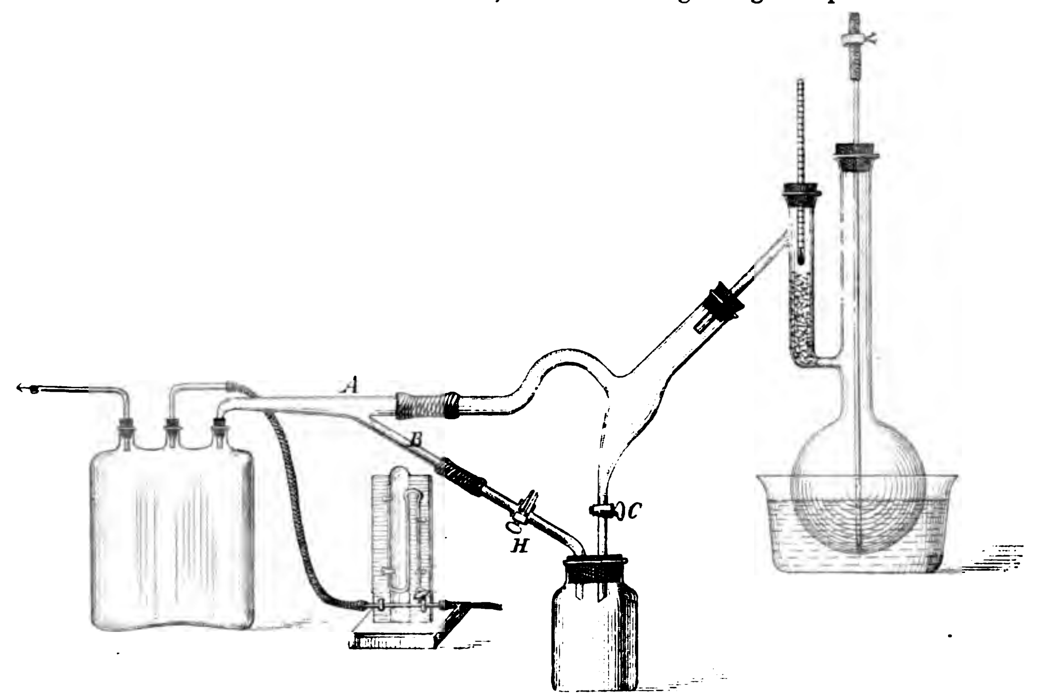


Fig. 50. Größerer Apparat für fraktionierte Destillation im luftverdünnten Raume nach THORNE.

Gründen sogar zwei solcher Ansätze. Das Arbeiten mit dem Apparat gestaltet sich folgendermaßen. Hahn *c* steht mit der Saugpumpe in Verbindung. Bei geschlossenen Hähnen *d*, *e* und *f* und offenen Hähnen *a*, *b* und *c* wird die erste Fraktion in der Kugel *A* aufgefangen. Beim Wechseln der Fraktion wird Hahn *a* geschlossen und Kugel *A* entleert. Die zweite Fraktion sammelt sich in Kugel *B*. Beim Wechseln derselben wird Hahn *b* geschlossen und Kugel *B* entleert. Während die dritte Fraktion sich in Kugel *C* ansammelt, werden Kugeln *A* und *B* vermittelst einer eigenen Saugpumpe evakuiert, bis dieselbe Verdünnung wie in Kugel *C* erreicht ist. Um nun eine vierte Fraktion aufzufangen, wird der Inhalt von Kugel *C* durch Öffnen der Hähne

[1] *Ch. Z.* 1900. 374.

a und *b* nach Kugel *A* gebracht und Hahn *a* geschlossen. Während die vierte Fraktion in Kugel *B* aufgefangen wird, wird Kugel *A* entleert usw. Dieser Apparat läßt sich auch durch Zusammenfügen von Scheidetrichtern unter Anwendung von doppelt durchbohrten Gummistopfen und gebogenen Glasröhren mit Quetschhähnen improvisieren.

Wir geben nun zum Schluß die Abbildung des erwähnten vollkommen montierten größeren Apparates für fraktionierte Destillation im luftverdünnten Raum, der ebenfalls mit Hilfe einiger Glashähne herstellbar ist. Das äußere Rohr eines CLAISENschen Kolbens sehen wir mit Glassplittern gefüllt, und über diesen das Thermometer. Die Destillation erfolgt aus einem Metallbade, das, wie auch KRAFFT[1] empfiehlt, WOODsche Legierung enthält. Das Destillat gelangt direkt in eine Art von Vorstoß, indem sich nur höchst selten Kühler einzuschalten als nötig erweist. An dem Vorstoß sitzt einmal ein Hahn *C* mit nicht zu enger Bohrung, der zur Vorlage führt, zweitens steht dieser Vorstoß durch ein Rohr *A*, welches durch eine geeignete Biegung den Ablauf von Destillat unmöglich macht, mit dem Vakuumreservoir, der Luftpumpe und dem Manometer in Verbindung. Als Vakuumreservoir dient eine etwa 3 l haltende, dreifach tubulierte Flasche. Von der Vorlage führt außerdem mittels doppelt durchbohrten Stopfens ein Rohr *B* nach dem Rohr *A*. Auch das Rohr *B* ist durch einen Hahn *H* absperrbar, der aber an dieser Stelle ein Dreiweghahn ist. Er ermöglicht, sobald die Vorlage gewechselt werden soll, sie ohne Aufhebung des Vakuums im Destillationsraum mit der äußeren Luft in Verbindung zu setzen und so abnehmbar zu machen. Das während des Auswechselns der Vorlage ankommende Destillat sammelt sich in der kurzen Zeit, die dieses erfordert, über dem Hahn *C*, und läuft nach wiederhergestelltem Vakuum in die neu herangebrachte Vorlage. Um den Apparat beweglicher zu machen, sind die Röhren *A* und *B* durchschnitten und mit Kautschukröhren wieder verbunden. Selbstverständlich kann man an Stelle der in der Abbildung wiedergegebenen Vorlage auch die drehbare Vorlage BRÜHLS einschalten.

Destillieren im direkt hergestellten Vakuum des Kathodenlichts.

Die Vakuumdestillation im strengen Sinne des Wortes ist bis zur Lösung der Frage durch KRAFFT[2] eine ungelöste Aufgabe geblieben. Dieser Mißerfolg war wesentlich zwei Ursachen zuzuschreiben. Wie KRAFFT zunächst zeigte, ist die Messung tiefster Drucke oder richtiger gesagt, des Verschwindens derselben vermittelst der Quecksilbermanometer eine unsichere und für die wahre Vakuumdestillation daher ungenügende Methode, so daß man kein sicheres Urteil über den Minderdruck, bei welchem man arbeitet, auf diesem Wege haben kann. Sodann gelingt es nur bei solchen Substanzen, die unter gewöhnlichem Druck sehr schwer und meist nicht ganz unzersetzt flüchtig sind, die Siedetemperatur beim völligen Vakuum mit Leichtigkeit und Schärfe zu bestimmen, da alle anderen Körper bei 0 mm Druck entweder gasförmig sind, oder die Flüchtigkeit des Äthers und Chloroforms besitzen, was die Herstellung eines großen Vakuums natürlich sehr erschwert.

[1] *B.* 28. 2588. — [2] *B.* 29. 1317 u. 32. 1623.

Da also Manometer hier als Druckmesser nicht mehr brauchbar sind, verbindet er seinen Apparat mit einer HITTORFschen Röhre, in der das Aufblitzen des Kathodenlichts das Verschwinden jeden meßbaren Drucks, oder wohl richtiger das Vorhandensein eines völligen Vakuums anzeigt.

Bei den Milchsäuredestillationen erschien es ihm seinerzeit in Rücksicht auf etwaige Wasserabspaltung nötig, zwischen dem Destillationsapparat und der Pumpe ein Chlorcalciumrohr mit lockerem Wattepfropfen einzuschalten, um jede Möglichkeit einer Stauung von Dampfspuren, — die längere Zeit fortgesetzt, einen etwas höheren Druck im Siedeapparat gegenüber dem durch das Manometer angezeigten, veranlassen können — zu beseitigen. Bei den folgenden Versuchen konnte dieses Chlorcalciumrohr weggelassen werden. Bei Eiskühlung der Vorlage kommen dann für Substanzen, die im Vakuum bei 100° und darüber sieden, keine den Gang des Versuchs störenden Dampfmengen in die direkt vermittelst eines Glasrohrs angeschlossene und kontinuierlich arbeitende Quecksilberpumpe. Wo Luft und Gase ganz fehlen, ist offenbar die Bildung von schwer kondensierbaren Nebeln und Bläschen, welche bei der gewöhnlichen Destillation doch häufig sehr stört (siehe S. 56), nicht möglich und bei hinreichender Abkühlung bleibt das Destillat im flüssigen oder erstarrten Zustande, bis auf schwer wahrnehmbare Spuren, vollständig in der Vorlage zurück. Neben der Abkühlung der Vorlage besteht ein kleiner Kunstgriff, um das Übergehen von Dämpfen in die Pumpe zu vermeiden und zugleich auch den Druck auf das äußerste Minimum zu reduzieren, darin, daß man von Anfang an eine kleine Substanzmenge in die Vorlage gibt und womöglich in dünner Schicht an deren Wandung erstarren läßt. Eine solche Schicht übt augenscheinlich auf geringe Dampfspuren, namentlich zu Anfang des Versuchs, eine größere Anziehung aus, als es die nackten Glaswände tun.

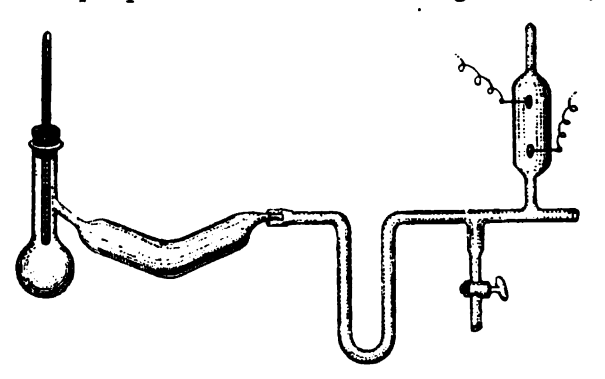


Fig. 51. Destillieren beim Vakuum des Kathodenlichts. nach KRAFFT.

Die HITTORFsche Röhre für diese Art der Destillation kann man in sehr einfacher Weise aus zylindrischen, 6 cm langen und 2 cm weiten Glasröhren herstellen, in die man in Scheibchen endigende Platinelektroden in einer Distanz von 3 cm einschmilzt. Da die jedesmalige Prüfung nur kurze Zeit dauert, bleibt dieser äußerst einfache, natürlich auch durch bessere Röhren ersetzbare Apparat recht lange brauchbar. Licht gibt er bereits bei Anwendung eines BUNSENschen Elements und eines ganz kleinen RUHMKORFFschen Funkeninduktors.

Sobald sich das apfelgrüne Kathodenlicht an den Wänden des Glases zeigt, muß in den der Pumpe zunächst, also vor den Dämpfen des siedenden Körpers liegenden Teilen des Apparats die dem Kathodenlicht entsprechende

außerordentlich weitgehende Verdünnung von etwa ein Millionstel Atmosphäre eingetreten sein.

Für die Siedepunktsbestimmungen, deren Erfolge im nachstehenden teilweise als Beispiele mitgeteilt werden, bedienten sich KRAFFT und WEILANDT stets eines Destillationskolbens von ca. 15 ccm Inhalt.

Das Thermometer war so eingesetzt, daß es sich 20—30 mm über der siedenden Flüssigkeit befand, so daß über der Quecksilberkugel bis zum Abflußrohr eine Dampfsäule von 25—30 mm vorhanden war, und die Dämpfe noch weitere 35—40 mm hoch stiegen. Letzteres wurde auch bei flottem Destillieren stets innegehalten, wenn der Hals des Kolbens noch einige Zentimeter höher war, wodurch der Kautschukpfropfen geschont wurde. Sämtliche Destillationen sind sonach mit einer Dampfsäule von 60—70 mm Höhe über der Thermometerkugel ausgeführt.

Der Destillierkolben steht durch Kautschukschlauch oder durch einen Schliff mit einer Glasröhre in Verbindung, an welche die HITTORFsche Röhre in der abgebildeten Weise angeschmolzen ist. Die Vakuumablesung wird somit im Destillationsraume selbst ausgeführt, und man kann sicher sein, daß über den destillierenden Dämpfen stets der gleiche, fast verschwindende Druck sich befindet.

Für die Bestimmung werden jedesmal 3—4 g Substanz eingefüllt, und der Versuch wird abgebrochen, sobald sich noch etwa 1 g Substanz im Kolben befindet. Die Vorlage bedeckt man mit nassem Fließpapier und Eisstückchen, was wohl stets zur völligen Kondensation bei schwerer flüchtigen Körpern ausreicht. Wir lassen jetzt einige Angaben über Siedepunkte bei 15 mm Druck und in der gänzlichen Luftleere folgen:

Substanz	Siedepunkt im Vakuum	Siedepunkt bei 15 mm	Differenz
Heptadekan $C_{17}H_{36}$	81,0°	170,0°	89,0°
Nonadekan $C_{19}H_{40}$	111,0	193,0	82,0
Eicosan $C_{20}H_{42}$	121,0	205,0	84,0
Tricosan $C_{23}H_{48}$	142,5	234,0	91,5
Dotriacontan $C_{32}H_{66}$	205,0	310,0	105,0
Palmitinsäure $C_{16}H_{32}O_2$	138—139	215,0	77,0
Stearinsäure $C_{18}H_{36}O_2$	154,5—155,5	232,5	78,0
Ölsäure $C_{18}H_{34}O_2$	153,0	232,5	79,5

Destillieren unterhalb 0,3 Millimeter Quecksilberdruck.

Zu der Vakuumdestillation nach der vorstehend beschriebenen Methode von KRAFFT bemerken FISCHER und HARRIES,[1] daß sie recht brauchbar ist, wenn es sich um Destillation von reinen Substanzen handelt, deren Tension bei der Temperatur der gewöhnlichen Kühlvorrichtungen genügend klein ist. Sie läßt aber im Stich, wenn Gase oder leichtflüchtige Flüssigkeiten, wie Äther, Alkohol, Kohlenwasserstoff zugegen sind oder während der Operation entstehen. Dazu kommt die langsame Wirkung der Quecksilberpumpe, die beim

[1] *B.* 35. 2158.

Wechsel von Vorlagen für fraktionierte Destillationen sich sehr störend geltend macht.

Die angeführten Schwierigkeiten sind bei dem sich hier anschließenden Verfahren der genannten Forscher beseitigt:

1. Durch Anwendung der sehr stark wirkenden mechanischen Luftpumpe nach GERYK, die einen Apparat von mehreren Litern Inhalt im Laufe von 10 Minuten bis auf etwa 0,15 mm Druck entleert.

2. Durch Kühlung der Vorlage in verflüssigter Luft, wodurch alle Dämpfe und auch die meisten Gase, wie Ammoniak, Kohlensäure, Äthylen kondensiert werden.

Die Luftpumpe treiben sie mit einem Elektromotor an. Ihre Verbindung mit den Apparaten geschieht durch ein Bleirohr, das in eine Schlauchspitze mündet.

Das Siedegefäß *a* steht bei Substanzen, die gegen Überhitzen empfindlich sind, in einem Ölbade, dessen Temperatur gemessen wird. Die Dämpfe entweichen durch das seitliche Ansatzrohr des CLAISENschen Kolbens, das während der Operation am besten noch mit Watte oder Asbestwolle umgeben wird, um die Abkühlung durch die Luft zu verringern. Bei der ausserordentlichen Verdünnung der Dämpfe sind die Angaben des Thermometers nicht so zuverlässig wie bei gewöhnlicher Destillation; wie leicht begreiflich, ist die Einstellung am schärfsten, wenn die Destillation verhältnismäßig rasch vonstatten geht. Es ist daher zweckmäßig, auch die Temperatur des Bades durch ein Thermometer zu kontrollieren, wenn man allzustarke Überhitzung der destillierenden Substanz vermeiden will. Selbstverständlich liegt die Badtemperatur höher als die der Dämpfe. Für flotte Destillation beträgt die Differenz am besten 15—40°.

Der Kühler *b* wird bei hochsiedenden Substanzen mit gewöhnlichem Wasser und bei niedrig siedenden mit einer stark gekühlten Chlorcalciumlösung gefüllt. Der mit 4 Glashähnen versehene Vorstoß *c* nach THORNE, gestattet jederzeit die Auswechslung der Vorlage *d* ohne Aufheben des Vakuums. Die Vorlage *e*, deren Zuführung wegen der Gefahr der Verstopfung sehr weit ist, dient zur Kondensation aller leicht flüchtigen Dämpfe und Gase und steht in einem DEWARschen Gefäße *f*, das mit flüssiger Luft *g* gefüllt ist. Bei starker Gasentwicklung empfiehlt es sich, noch eine zweite derartige Vorlage einzuschalten. Der Verbrauch an flüssiger Luft schwankt mit der Art der Destillationsprodukte, ist aber in der Regel sehr gering. Der Glasapparat *k* hat 4 Hähne und bildet die Verbindung der Destillationsgefäße mit der Pumpe und mit den Druckmeßapparaten *m* und *n*. Durch den vierten Hahn *l* kann man Luft in das System einlassen. *m* ist ein gewöhnliches Quecksilbermanometer. Für die Messung von Drucken unter 1 mm dient ihnen ein Volumeter nach MAC LEOD mit der von KAHLBAUM angegebenen kleinen Modifikation. Die Kugel *o* faßt ungefähr 50 ccm und das Rohr *p* hat 8 mm im Lichten. Die Verbindungen *h* bestehen aus starken Gummischläuchen (4 mm Öffnung, 10 mm Wandstärke), welche an die Glasröhren mit starkem Kupferdraht angepreßt sind. Bei *i* befindet sich zur bequemen Loslösung ein Glasschliff. Ihre völlige Abdichtung erreicht man durch Einfetten der Stopfen mit der KRAFFTschen Mischung aus Wollfett und Wachs (siehe Seite 61). Durch diese Anordnung sind sämtliche Teile des Apparates bis zu dem Schliff *i* leicht zu lösen und die Dichtung

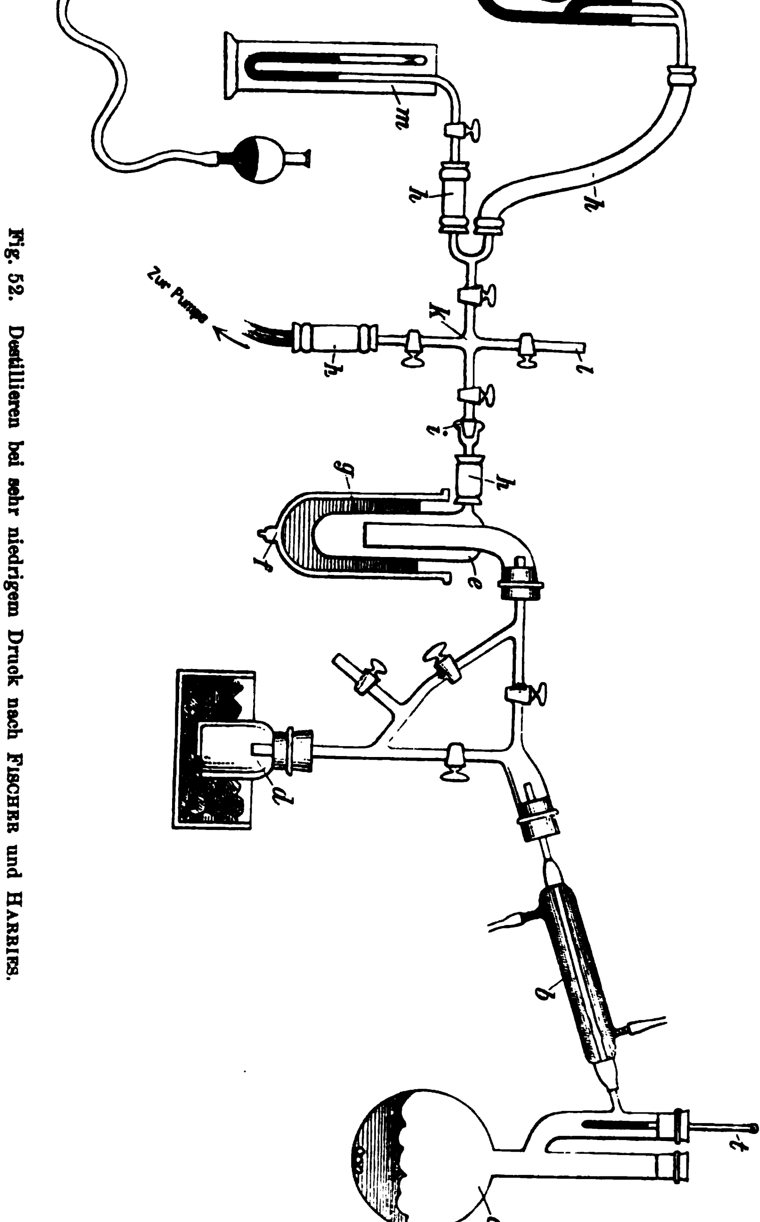


Fig. 52. Destillieren bei sehr niedrigem Druck nach Fischer und Harries.

Dichtung ist doch genügend, um ein konstantes Vakuum von 0,15 — 0,2 mm Quecksilber zu erzielen.

Zur Aufhebung des Siedeverzuges empfiehlt es sich, in das Siedegefäß 2—3 linsengroße Stückchen von Ziegelstein oder gebranntem Ton einzubringen. Übrigens ist die Gefahr des Stoßens bei dem gleichmäßigen Druck, der im Apparat herrscht, gering.

Bei gut schließenden Dichtungen erreicht man für ein Destillationsgefäß von 1 l Inhalt in ungefähr 10 Minuten ein Vakuum von ungefähr 0,2 mm Druck. Den Verlauf der Destillation mögen einige Beispiele schildern:

Glycerin. Destillationsgefäß 500 ccm, zur Hälfte gefüllt. Druck 0,2 mm. Badtemperatur 180°, Temperatur der Dämpfe 143°. In 2—3 Sekunden destilliert 1 Tropfen. Beim Wechseln der Vorlage ging die Destillation ruhig fort, im ausgeschalteten Teile des Apparates stieg der Druck zuerst auf 30 mm, fiel aber im Laufe von 3 Minuten wieder auf 0,5 mm, und jetzt konnte ohne Störung das Destillationsgefäß wieder eingeschaltet werden.

Bei festen Substanzen ist die Anwendung eines Wasserkühlers unnötig, man verwendet dann die Siedegefäße mit angeschmolzenem weiten Glasrohr, welches als Vorlage dient.

α-Methylglukosid. Siedegefäß 50 ccm Inhalt, Druck 0,25 mm. Bei 170° Badtemperatur begann die Sublimation, da dieselbe aber sehr langsam vonstatten ging, so wurde mit freier Flamme erhitzt. Bei 0,2 mm ging das Glukosid ohne Rückstand und ohne Bräunung über, die Temperatur der Dämpfe betrug 200°. Das Destillat erstarrte sofort zu einer völlig farblosen, kristallinischen Masse.

Das Verfahren wurde von Fischer ferner in zahlreichen Fällen benutzt zur Fraktionierung von Estern der Aminosäuren behufs Trennung der komplizierten Gemische, welche bei der von ihm so glänzend durchgeführten Hydrolyse der Proteïnstoffe entstehen. Hier trat der Vorteil der starken Siedepunktserniedrigung besonders zutage, weil die höher siedenden Ester bei längerer Dauer der Destillation unter einem Druck von 8—10 mm schon merkliche Zersetzung erleiden. (Siehe auch im Abschnitt „Esterifizieren“.)

Um endlich zu zeigen, daß selbst starke Gasentwicklung die Operation nicht stört, wollen wir noch die trockene Destillation des rohen Para-Kautschuks beschreiben. Bei Anwendung von 150 g Kautschuk und einem Destillationsgefäß von 1000 ccm, das mit Asbestpapier umhüllt war, blieb bei freier Feuerung der Druck im Apparate konstant bei 0,25 mm, weil durch die flüssige Luft die gasförmigen Produkte sofort kondensiert wurden. Nach Entfernung der stark gekühlten Vorlage stieg dagegen der Druck im Apparat sofort auf 15—20 mm. Wie leicht begreiflich, ist der sehr geringe Druck und die dadurch bedingte rasche Entfernung der flüchtigen Produkte aus dem erhitzten Gefäße von wesentlichem Einfluß auf den Verlauf der trocknen Destillation. Während Bouchardat unter gewöhnlichem Druck aus 5 kg Kautschuk 250 g Isopren C_5H_8, 2000 g Dipenten $C_{10}H_{16}$ und 600 g Heveen $C_{15}H_{24}$ erhielt, entstand durch die Destillation bei 0,25 mm nur wenig Isopren und Dipenten, sondern als Hauptprodukt ein von 180—300° siedendes Gemisch.

Wo flüssige Luft nicht zur Verfügung steht, kann man sich auch mit einem Gemisch von fester Kohlensäure und Äther zur Kühlung der Gefäße (e) behelfen, nur ist der Effekt der Kondensation selbstverständlich etwas ge-

ringer. Handelt es sich nur um die Entfernung von Wasserdampf, so würde man selbstverständlich auch mit Trockenröhren, wie KRAFFT sie benutzt hat, auskommen. Die Anwendung der flüssigen Luft ist aber unter allen Umständen vorzuziehen, weil einerseits nichts von den leicht flüchtigen Produkten der Destillation verloren geht, und andererseits die Ölpumpe vor dem Eindringen schädlicher Gase geschützt wird.

Die Luftpumpe kostet ohne Motor ungefähr 900 *M*. Die Glasteile des Apparates werden nebst den Gummiverbindungen und Verschlüssen von dem Glasbläser BURGER, Berlin N., Chausseestr., geliefert.

Erzeugen hoher und höchster Vakua für Destillierzwecke ohne starkwirkende Luftpumpen mit und ohne Anwendung von flüssiger Luft.

Zur Vermeidung der kostspieligen Apparatur, welche das Verfahren von FISCHER und HARRIES erfordert, hat ERDMANN[1] vorgeschlagen, so zu arbeiten, daß man den für die Vakuumdestillation bestimmten Apparat mit Kohlensäure

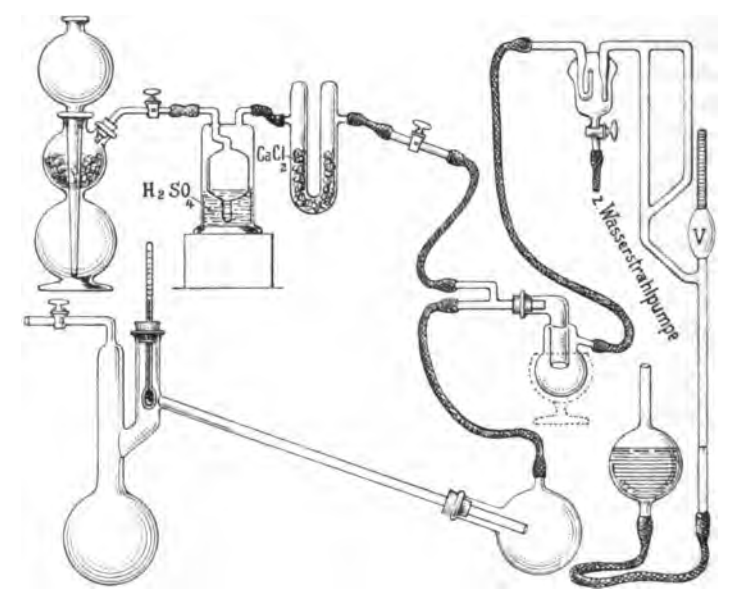


Fig. 53. Vakuumdestillation mit Hilfe von Kohlendioxyd nach ERDMANN.

füllt, und nach luftdichtem Verschluß einen kleinen Teil seiner Fläche mit flüssiger Luft kühlt. Das Kohlendioxyd kondensiert sich sehr schnell, und das Gefäß ist bei mäßigen Dimensionen in einer Minute evakuiert. Die Tension des Kohlendioxyds bei der Temperatur der flüssigen Luft beträgt weniger als 0,03 mm Quecksilber.

Kohlensäure, welche man direkt Kohlensäurebomben entnimmt, ist nicht brauchbar, weil sie zu viel Luft enthält. Dagegen liefert feste Kohlensäure,

[1] *B.* 36. 3456.

die durch Ausströmen aus umgekehrten Bomben erhalten wird, reines Gas. Aber auch der KIPPsche Apparat liefert es in genügender Reinheit. Seine Art zu arbeiten ersehen wir aus der Figur 53. Die Wasserstrahlpumpe hat den Zweck, die Verdrängung der Luft durch Kohlensäure zu beschleunigen. Zum Messen des Drucks dient das Volumeter *V* nach MAC LEOD.

Nach der Bekanntgabe der Apparate von FISCHER und HARRIES sowie von ERDMANN hat sich KRAFFT[1] nochmals ausführlich über Vakuumdestillationen geäußert. Wir geben seine Anschauungen hier ziemlich ungekürzt zusammenhängend wieder, da sie jedem, der bei sehr niedrigem Vakuum zu destillieren beabsichtigt, sehr willkommen sein werden. Er sagt:

Es dürfte sich empfehlen, beim Betreten dieses Arbeitsgebietes immer in Betracht zu ziehen, daß in der Praxis niemals ein einziges Verfahren ausschließliche Bedeutung erlangen kann, daß vielmehr je nach Art der vorliegenden Aufgabe das eine oder das andere derselben das zweckmäßigere sein wird. Demgemäß sind die bereits ziemlich verbreiteten Wasserquecksilberpumpen, namentlich bei der Feststellung neuer Konstanten, durch die Bequemlichkeit und Sicherheit, mit der sie in tadellos schließenden Apparaten das Vakuum des grünen Kathodenlichts liefern, einstweilen noch unentbehrlich. Für Geübtere kommt, wenigstens bei der von ihm modifizierten Babo-Pumpe, die auf einem schmalen Brett oder Holzstativ sicher befestigt und überall hintransportiert werden kann, die Zerbrechlichkeit kaum mehr in Frage, seitdem die Fallröhren aus weichem und elastischem Glase angefertigt werden; er selbst hat inzwischen zwei solche Pumpen seit 6 Jahren, insgesamt mehrere tausend Stunden, benutzt, ohne daß ein Springen der Fallröhre eingetreten wäre. Gegen eindringende Dämpfe vom Destillations- oder Operationsraum aus sichert man die Quecksilberpumpen hauptsächlich dadurch, daß jene Räume vollkommen luftdicht sind, da schon Luftmengen, die das Vakuum nur wenig beeinträchtigen, sofort Nebel bilden und diese durch zwischengeschaltete Kondensatoren in die Pumpe mitreisen können; zu dem Zwecke verwendet er ausschließlich Schliffe und Hähne, bei Zimmertemperatur mit der Mischung von 2 Tl. weißem Wachs und 1 Tl. Wollfett gedichtet; Thermometer hängt er entweder an einem mit Haken versehenen, eingeschliffenen Glasstöpsel auf oder senkt sie in eine dünnwandige, unten geschlossene Glasröhre ein, die man leicht auch in die kleinsten Apparate einschmelzen kann. Das Einsetzen von Schliffen und Hähnen wird durch leichtes Anwärmen des äußeren Teils, wodurch das Dichtungsmittel vorübergehend erweicht, zu einer einfachen Manipulation. Wenn hernach ein Raum von 1—1 $^1/_2$ l, von Beginn der Arbeitsaufnahme an, in 20—30 Minuten bis auf grünes Kathodenlicht ausgepumpt wird, so ist das eine Arbeitsleistung, mit der man um so eher in zahlreichen Fällen rechnen kann, als man während dieser Zeit nur einige Hähne zu öffnen und zum Schluß noch einmal zu regulieren hat. Freilich gehört zur Benutzung der Wasserquecksilberpumpen entweder eine gewisse Übung oder Anleitung von sachkundiger Seite, und das bildet für den praktischen Chemiker wohl öfter ein Hindernis, das ihn von einem möglicherweise nicht unwichtigen Einzelversuch im Vakuum abhalten wird.

Dieser Umstand veranlaßte ihn durch WITTENSTEIN[2] ein jedem Chemiker

---

[1] *B.* 37. 95. — [2] Dissert. Heidelberg 1903.

zugängliches durchaus einfaches Vakuumverfahren ausarbeiten zu lassen, welches weder die Anwendung von starkwirkenden Pumpen noch von flüssiger Luft erfordert, aber doch ohne besondere Hifsmittel das Vakuum des Kathodenlichts zu erreichen gestattet.

Füllt man einen durch gefettete Schliffe und Hähne vollkommen luftdicht verschlossenen Apparat, nachdem man ihn zunächst mittels einer Wasserstrahlpumpe möglichst entleert hat, zur Verdrängung der darin befindlichen und an den Wänden adsorbierten Luft, etwa viermal mit Kohlendioxyd und pumpt dabei jedesmal mit der Wasserstrahlpumpe wieder bis auf 15—20 mm aus, so kann man schließlich das noch vorhandene, verdünnte und fast luftfreie Kohlendioxyd durch 50 prozentige Kalilauge rasch entfernen, und den Wasserdampf durch Abkühlung der Kalilauge vermittelst Eiskochsalzmischung, ganz vollständig durch festes Kohlendioxyd und Äther, kondensieren. Man erhält so in kleineren und größeren Apparaten das Vakuum

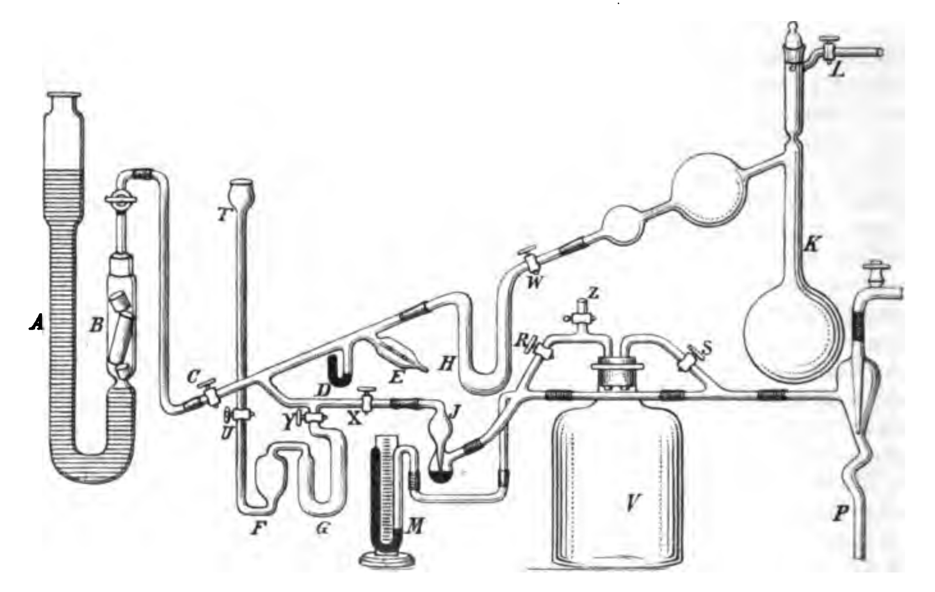


Fig. 54. Erzeugen des Vakuums des Kathodenlichts ohne starkwirkende Luftpumpen und ohne flüssige Luft nach Krafft.

des Kathodenlichtes, aus dem sich die Kalilauge durch Schließen eines Hahnes wieder ausschalten läßt. Das Verfahren führt ohne Vorarbeit durch eine Wasserluftpumpe nicht zum Ziel, denn nach Kraffts Erfahrungen gibt es kein Kohlendioxyd, das ohne Verdünnung von 760 mm auf ca. 15 mm und gleichzeitige Entfernung von ca. 98 Prozent der beigemengten Verunreinigungen imstande wäre, ein Kathodenvakuum zu liefern.

Auf der beistehenden Figur 54 sehen wir, wie das aus dem Kohlendioxydgasentwickler *A B* bei Öffnen des Hahnes entwickelte Gas — aus verdünnter Schwefelsäure und geschmolzenem Natriumkarbonat, das meistens nicht getrocknet zu werden braucht — entweicht, und rasch den bereits auf 15 mm entleerten Apparat anfüllt. In engen Teilen desselben, die nach oben

gerichtet und geschlossen sind, verdrängt das Kohlendioxyd die Luft nur leicht, wenn man an deren Enden befindliche Hähne vorübergehend öffnet (*U* und *L*). Nachdem der ganze Apparat mindestens viermal mit Kohlendioxyd gefüllt und dieses wieder bis auf einen Druck von 15 mm entfernt ist, füllt man das Gefäß *F* durch die Trichterröhre *T* teilweise mit frischausgekochter, konzentrierter Kalilauge, welche das noch vorhandene, stark verdünnte Kohlendioxyd rasch absorbiert. Das Vakuum wird kontrolliert durch ein abgekürztes Manometer *D* und ein Hittorf-Rohr *E*, welches letztere nach Abkühlung des Gefäßes *F* durch eine Kältemischung verschwindendes violettes Licht, bei Abkühlung durch festes Kohlendioxyd und Äther, die man auch an *G* vornehmen kann, dagegen grünes Kathodenlicht zeigt. Ein Syphon mit flüssigem Kohlendioxyd reicht zur Kühlung bei 10—12 größeren Operationen aus.

Das Evakuieren selbst geräumiger Apparate bis zum Auftreten des Kathodenlichts in *E* nimmt nur 15—30 Minuten in Anspruch, wenn man das jedesmalige Auspumpen des Kohlendioxyds durch ein Vakuumreservoir *V* unterstüzt. Dieses evakuiert man bis auf ca. 20 mm immer zwischendurch, während der Apparat gleichzeitig wieder mit Kohlendioxyd aus dem Entwickler *AB* (bei sehr großen Gefäßen aus einem Syphon) sich füllt. Dann saugt man das Kohlendioxyd anfangs zugleich durch das Vakuumreservoir und die Wasserstrahlpumpe ab, schaltet aber das erstere durch Schließen der beiden Hähne *R* und *S* sofort aus, wenn man ein Nachlassen seiner Wirksamkeit am Manometer *M* bemerkt, und evakuiert weiter bis auf 15—20 mm mittels der Wasserstrahlpumpe allein.

Vor Abstellen der Wasserluftpumpe *P* schließt man den Hahn *X* und öffnet *Z*; das kleine Quecksilberventil *I* verhindert vorher jeden Rücktritt von Gas in den inneren Apparat.

Der vollkommen luftdichte Zusammenhalt eines Apparates an den Schliffstellen läßt sich gegen stärkere Erschütterungen dadurch sichern, daß man an die Glasröhren zu beiden Seiten eines jeden Schliffes kleine Glashaken anschmilzt und über diese elastische Gummiringe spannt.

Ein solcher Apparat hält im Sommer das Vakuum des Kathodenlichts stunden-, ja tagelang. —

Die bei Destillationen (oder Sublimationen) in diesem Apparat gemachten Beobachtungen stimmten bei gleich gutem Vakuum natürlich mit denjenigen überein, in welchen die Quecksilberpumpe gedient hatte. Bei wiederholter Benutzung der Apparatur hat er indessen die Erfahrung gemacht, daß der auf beide Methoden eingeübte Arbeiter bei kleineren Operationen die Quecksilberpumpe vorzieht. Verursacht doch, wie bemerkt, diese letztere nicht viel mehr Arbeit, als jede Wasserstrahlpumpe.

In manchen Fällen, beispielsweise bei starken Basen, verbietet sich die Benutzung des Kohlendioxyds von selbst. Daß man sich aber in geeigneten Apparaturen schon durch Verdampfen ätherischer Lösungen, mit oder ohne flüssige Luft, ein sehr gutes Vakuum verschaffen kann, ist nach dem mitgeteilten selbstverständlich. Zur Verdrängung der Luft und Erzielung des Kathodenvakuums kommen nach seinen Erfahrungen auch noch andere Gase oder Dämpfe, wie Sauerstoff oder Wasserdampf, unter dem verminderten Druck der Wasserstrahlpumpe in Betracht.

Destillieren unter Überdruck.

Apparate für Destillationen unter Überdruck sind für Laboratoriumszwecke bisher nicht konstruiert worden.

Mit dem von KREY[1] für die Technik hergestellten hat ENGLER Versuche im großen angestellt und ist, von Fettsubstanzen ausgehend, zu Petroleumkohlenwasserstoffen gelangt.

Zu einigen Parallelversuchen im Laboratorium[2] bediente er sich im stumpfen Winkel gebogener Glasröhren, deren jede, mit ca. 30 g Substanz beschickt, zugeschmolzen und derart in einen Digestor eingesetzt wurde, daß der leere, nach abwärts geneigte Schenkel herausragte. Nach vierstündigem Erhitzen auf ca. 350° wurden die Röhren herausgenommen, die Gase herausgelassen und diese Operation so oft wiederholt, bis die Reaktion durch Bildung eines genügend leichtflüssigen Produkts beendet schien. Die Reaktion war dabei ganz ähnlich der im KREYschen Apparate verlaufen.

KRÄMER und SPILKER[3] arbeiteten mit einem schmiedeeisernen mit Regulierventil versehenen Destillationskessel, der bei einem bis zu 25 Atmosphären ziemlich konstant bleibenden Druck abzudestillieren gestattet.

Im vorstehenden finden wir Angaben über die Destillation von

[1] *D. R.-P.* 37728. — [2] *B.* 21. 1818 und *B.* 30. 2365. — [3] *B.* 33. 2265.

Dialysieren.

Die Dialyse ist ein Verfahren, um aus einer Lösung, die nicht kristallisierende und kristallisierende Körper nebeneinander enthält, letztere zu entfernen. Sie beruht bekanntlich darauf, das letztere in gelöstem Zustande durch Membranen diffundieren, was erstere nicht tun.

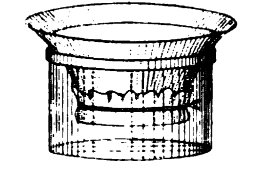
Ursprünglich hat man als Membran tierische Blase benutzt. Dieses ist aber jetzt ganz aufgegeben und man benutzt nur noch Pergamentpapier. Da tierische Blase niemals ganz gleichmäßig ist, gehen durch sie stets auch Spuren kolloidaler Substanzen durch, was bei Pergamentpapier nicht vorkommt.

Eine sehr fördernde Form der Dialyse ist die in Schläuchen (siehe weiterhin). Solche fertigen Schläuche sind käuflich zu haben. Sie sind zuerst in der Kriegszeit des Jahres 1870 für die „Erbswurstfabrikation“ hergestellt worden.

Bringt man in solchen Schlauch, wie ihn und die Art seiner Befestigung Fig. 57 wiedergibt, z. B. Kochsalzlösung und hängt ihn in einen Zylinder, so wird nichts von der Lösung nach außen dringen. Füllt man aber den Zylinder mit Wasser, so wird nunmehr Osmose eintreten, und der Austausch zwischen dem Kochsalz innerhalb des Schlauches und dem äußeren Wasser so lange andauern, bis die Kochsalzlösung innen und außen gleich stark ist. Hat man in den Schlauch zugleich etwas nicht diffundierendes, z. B. Hühnereiweiß, gegeben, so wird dieses in der Flüssigkeit innerhalb des Schlauches bleiben, so daß es auf diesem Wege durch Erneuerung des äußeren Wassers schließlich ganz vom Kochsalz befreit werden kann.

Da nun alle natürlich vorkommenden Eiweißlösungen auch zugleich gelöste Salze enthalten, ist dies ein sehr viel benutzter Weg, weil er der einzig brauchbare ist, um den Eiweißlösungen die mit ihnen in der Lösung gleichzeitig vorhandenen kristallisierbaren Salze zu entziehen.

Für die praktische Ausführung der Dialyse sind jetzt folgende Verfahren die gebräuchlichsten. Das erste und einfachste rührt von GRAHAM,[1] der sich zuerst ernstlich mit den Erscheinungen bei der Dialyse beschäftigt hat, her.


Fig. 55. Dialysator.

Der Dialysator besteht hier noch in weiter nichts, als einem flachen Gefäß, dessen Boden mit Pergamentpapier überbunden ist, und man läßt ihn auf der Flüssigkeit, die fast stets Wasser sein wird, schwimmen. Nach gewisser Zeit, wenn im äußeren Gefäß im Verhältnis zum inneren sich viel Flüssigkeit befindet, ist ein großer Teil der kristallisierbaren Körper in diese übergegangen. Als Norm des Verfahrens kann folgendes hingestellt werden:

Man nimmt zur Beschleunigung der Diffusion die Membran recht groß und bringt die spezifisch schwerere Flüssigkeit in den Dialysator, der so im Wasser hängt, daß die Membran nicht nach innen hineingedrückt wird.

Zur quantitativen Entfernung der ursprünglich im Dialysator *A* vorhandenen Salze ist natürlich häufige Erneuerung des äußeren Wassers nötig.

[1] *J. Ch.* 3. 6. und 257.

Dadurch wird diese sich sonst durch ihre Einfachheit empfehlende Art der Dialyse unbequem und zeitraubend.

Höhere Temperatur, sowie öfteres nicht zu starkes Schütteln beschleunigt bei wässerigen Lösungen den Verlauf der Dialyse. Da sich das Verfahren um so mehr verlangsamt, je geringer der Gehalt an diffundierenden Substanzen wird, so ist es gut, den etwaigen wässerigen Inhalt von *A* nach einiger Zeit einzudampfen und neuerdings zu dialysieren.

Zur Beschleunigung des Verfahrens dienen auch doppelseitige Dialysatoren, bei denen als Gefäß für das Wasser ein entsprechend großes Präparatenglas dient, wie wir das auf Fig. 56 sehen.

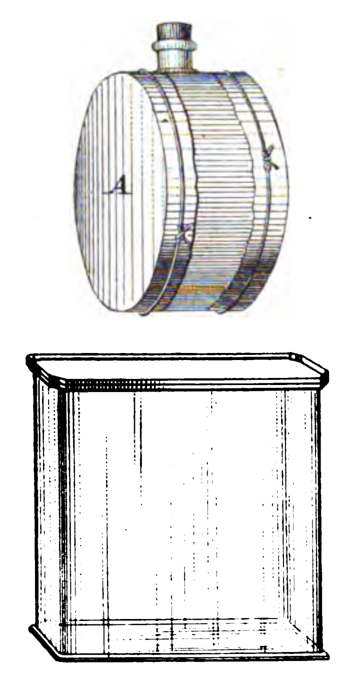




Fig. 56. Doppelseitiger Dialysator.

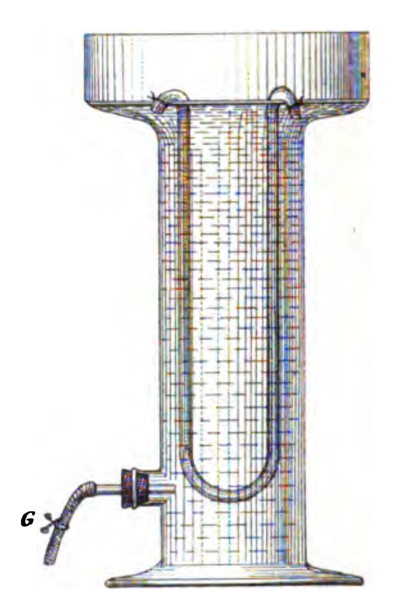


Fig. 57. Schlauchdialysator.

Seitdem Schläuche aus Pergamentpapier zu Gebote stehen, ist man also meist zu diesen übergegangen, bei denen die ununterbrochene Zuführung des äußeren Wassers und damit eine Art von Auswaschen der löslichen Salze sich leicht erreichen läßt. Man benutzt für diesen Zweck einen möglichst hohen Zylinder, weil von diesem die Länge des verwendbaren Schlauches abhängt, der mit einem erweiterten Kopf versehen ist. In diesen Kropf legt man einen Glasstab, an dem die beiden Enden des Schlauches befestigt werden, nachdem er mit der zu dialysierenden Flüssigkeit gefüllt ist. Jetzt läßt man von der Wasserleitung her, nachdem der Zylinder mit Wasser gefüllt ist, ununterbrochen weiteres Wasser in ihn tropfen. Der Ablauf desselben erfolgt von unten, indem man den Quetschhahn am Gummischlauch *G* entsprechend einstellt. Diese Entleerung am unteren Teil des Zylinders hat den Vorteil, daß die mit Salz beschwerte Flüssigkeit an der tiefsten Stelle abläuft. Nimmt

man dagegen die Dialysierung in einem gleichen Zylinder vor, der unten geschlossen ist, so muß man mittels eines Glasrohrs das Wasser am Boden des Zylinders eintreten und oben überlaufen lassen. In diesem Falle müssen also die salzreichen schwereren Flüssigkeitsschichten nach oben gehoben werden. Immerhin läßt sich auch auf letzterem Wege ganz gut dialysieren, so daß für die Methode der Besitz eines am Fuße tubulierten Zylinders nicht so unbedingt erforderlich ist.

Hat man genügend lange mit Wasserleitungswasser dialysiert, was man durch Prüfung des ablaufenden Wassers mittels eines geeigneten Reagens feststellt, so verwendet man zum Schluß einige Male destilliertes Wasser zum Füllen des Zylinders, und kann so leicht den Inhalt des Schlauchs auch chlor- und schwefelsäurefrei waschen.

Siegfried[1] ist durch das Bedürfnis nach einer schnell und zuverlässig arbeitenden Dialysiervorrichtung zur Konstruktion des nebenstehend abgebildeten Apparats veranlaßt worden. Derselbe besitzt drei Glasgefäße, von denen die beiden äußeren die Form eines größeren Handexikkators, das mittelste die eines Ringes haben. Zwischen diesen mit angeschmolzenen und abgeschliffenen Krämpen versehenen Gefäßen werden zwei Scheiben von Pergamentpapier, durch Gummiringe gedichtet, mittels federnder, an den Krämpen anliegenden, durch vier Schrauben zusammengepreßter Messingringe wasserdicht befestigt. Durch diese Pergamentpapierscheiben wird der Inhalt des Glasringes, welcher zur Aufnahme der zu dialysierenden Flüssigkeit dient, abgegrenzt.

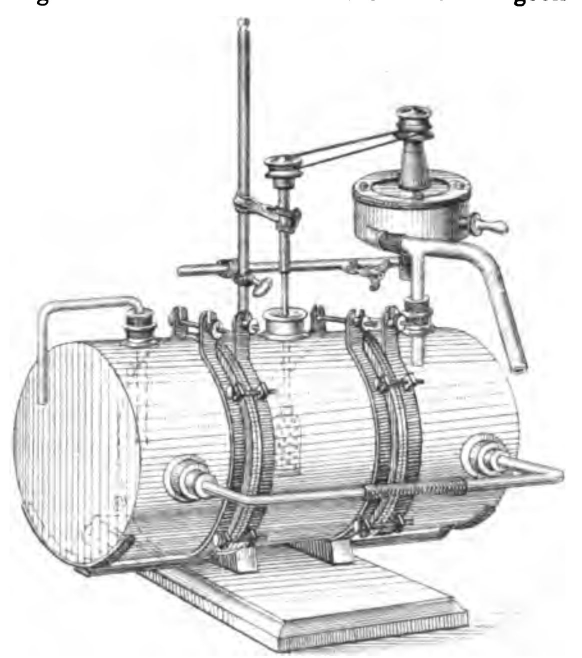


Fig. 58. Dialysator nach Siegfried.

Die beiden äußeren Gefäße tragen je einen seitlichen und einen oberen Tubulus. Die seitlichen Tuben kommunizieren durch rechtwinklig gebogene, mittels eines kurzen Stückes Gummischlauch verbundene Glasröhren. Das mittlere Gefäß besitzt oben einen geräumigen Tubus, durch den ein Rührer eingeführt ist. Dieser Rührer wird durch eine Wasserturbine, die sich an demselben Gestell, auf dem der Apparat montiert ist, befindet, bewegt. Mit Hilfe eines auf den oberen Tubus des in der Figur rechts gelegenen Ge-

[1] *B.* 31. 1825.

fäßes aufgesetzten T-Rohres wird das aus der Turbine ausfließende Wasser in den Apparat geleitet während der Überfluß durch das nach unten gelegene Ende des T-Rohres nach außen tritt. Das durch das rechte Gefäß einfließende Wasser drängt das Wasser aus diesem Gefäß durch die Verbindungsröhren in das links seitliche Gefäß, aus dem es durch den oberen Tubus mittels einer kurz abgeschnittenen Glasröhre nach außen fließt.

Bei diesem Apparate werden Undichtigkeiten, wie sie beim Knicken von Pergamentschläuchen vorkommen, vermieden. Die zu dialysierende Flüssigkeit läßt sich während der Dialyse beobachten und wird durch den Rührer unausgesetzt gemischt, so daß die Diffusion innerhalb der Flüssigkeit eliminiert wird. Der Vorteil des auch sonst sehr empfohlenen Mischens kommt um so mehr zur Geltung, je durchlässiger die verwendete Membran ist.

Der Apparat ist von Hugershoff, Leipzig, zu beziehen. Will man in ihm zum Schluß destilliertes Wasser verwenden, so wird man natürlich das gesamte aus der Turbine fließende Wasser nach außen ableiten.

Als Beispiel der praktischen Anwendung des Verfahrens möge die zur Gewinnung von Pseudopepton[1] von Neumeister ausgeführte Dialyse mitgeteilt werden. Hühnereiweiß wurde von ihm schwach mit Essigsäure angesäuert und durch Aufkochen koaguliert; das Filtrat ward darauf mit Ammonsulfat gesättigt, und der durch dieses bewirkte Niederschlag abfiltriert und mit gesättigter Ammonsulfatlösung gehörig ausgewaschen. In kaltem Wasser löste sich sodann die auf diese Art erhaltene Fällung, das Pseudopepton, fast vollkommen, und durch mehrtägige Dialyse wurde das ihm von der Fällung her anhaftende Sulfat völlig entfernt, ohne daß wesentliche Mengen der Substanz, deren Darstellung beabsichtigt war, diffundierten. Die salzfrei gewordene Lösung wurde darauf auf dem Wasserbade konzentriert und lieferte allmählich eine glasige Ausscheidung. Aus der Mutterlauge von dieser ließ sich durch Alkohol noch eine Gallerte abscheiden, die die gleichen Eigenschaften wie die erste Ausscheidung gegenüber den gebräuchlichen Reagentien zeigte. Nach seinem Verhalten zu denselben erhielt das so dargestellte Präparat also den Namen Pseudopepton.

Es gelingt auch, das Wasser in kolloidalen Lösungen durch organische Flüssigkeiten zu ersetzen, und Graham gewann so Lösungen von Kieselsäure in Alkohol, Äther und Schwefelkohlenstoff. Schneider[2] hat kolloidales Silber in alkoholischer Lösung darzustellen gelehrt usw.

Durchleiten von Dämpfen durch glühende Röhren.

Mit Destillationen verbindet man manchmal ein Durchleiten der Dämpfe und Gase durch glühende Röhren, bevor sie in den Kühler treten.

Handelt es sich darum, die Dämpfe einmal eine glühende Röhre passieren zu lassen, so erhitzt man ein eisernes Rohr, oder in Rücksicht auf etwaige chemische Einwirkungen ein Glasrohr im Verbrennungsofen und läßt durch dieses die Dämpfe hindurchgehen.

[1] *Z. B.* 27. 372. — [2] *B.* 25. 1166.

In vielen Fällen ist es nach LÜDDENS[1] vorteilhaft, mit den Dämpfen zugleich Kohlensäure durch das glühende Rohr zu leiten, um ihr zu langes Verweilen in ihm zu vermeiden. Als er in dieser Art mit Benzoldampf verfuhr, erhielt er Diphenyl, ohne daß sich viel Kohle abschied.

$$2\,C_6H_6 = C_6H_5-H_5C_6 + H_2.$$

IPATIEW[2] hat speziell darauf hingewiesen, daß bei pyrogenetischen Reaktionen die Berührung mit dem Gefäßmaterial infolge von Kontaktwirkungen (siehe hierüber weiteres im Abschnitt des speziellen Teiles „Katalytische Wirkungen“) den Verlauf, die Zersetzung und den Charakter der Zersetzungsprodukte wesentlich beeinflußt. Die Temperatur der Röhren maß er mit dem Pyrometer von LE CHATELIER. Die Glasröhren erhitzte er auf 660—700°, die eisernen auf 720—800°. Dabei gab ihm Methylalkohol in eiserner Röhre ca. 25 Prozent Formaldehyd. Äthylalkohol wurde in Glasröhren kaum zersetzt, im eisernen Rohr erhielt er Acetaldehyd, Paraldehyd und Wasser nebst brennbaren Gasen. Isoamylalkohol gab 30—40 Prozent Isovaleraldehyd; danach geht die Zersetzung primärer Alkohole in bedeutendem Maße nach der Gleichung

$$R-CH_2.OH-H_2 = R-COH.$$

vor sich. Sekundäre Alkohole führen zu Ketonen

$$R-CH(OH)-R_1-H_2 = R-CO-R_1.$$

Tertiäre Alkohole werden sehr wenig angegriffen. Er[3] nimmt an, daß diejenigen Metalle, welche leicht Wasser zersetzen, folglich sich leicht oxydieren, auch den Zerfall der Alkohole in Aldehyd und Wasserstoff besonders erleichtern. Später hat er[4] seine Versuche in ausführlichster Weise dahin erweitert, daß er die Dämpfe verschiedener Alkohole über eine ganze Reihe glühender Substanzen leitete, um die Kontaktwirkung derselben kennen zu lernen.

Zur Darstellung von Butadiën $CH_2 = CH-CH = CH_2$ verfuhr z. B. THIELE[5] im Anschluß an eine Arbeit von CAVENTOU[6] so, daß er im Laufe einer Stunde 300—400 g Amylalkohol durch ein 40 mm weites Eisenrohr destillierte, das auf 40 cm Länge zu mittlerer Rotglut erhitzt war. Die gebildeten Dämpfe passierten einen gekühlten Kolben, einen Rückflußkühler, dann noch einen mit Eis gekühlten Kolben, worauf sie in einen eisgekühlten geräumigen Kugelapparat mit unverdünntem Brom traten. Bei richtigem Gange der Destillation wird im Kühler weder Kohlenstaub noch Naphtalin oder dicker schwarzer Teer sichtbar. Das Volumen des Broms nimmt allmählich stark zu, und die Bromide sind schließlich nur hellbraun gefärbt. Andernfalls ist die Temperatur zu hoch oder die Destillation zu langsam gewesen.

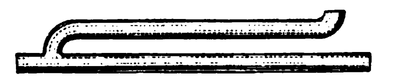


Fig. 59. Glührohr.

KRÄMER und SPILKER[7] haben ein zweischenkliges Rohr von hier abgebildeter Form (Fig. 59) empfohlen, dessen unterer Schenkel in einem Verbrennungsofen erhitzt wird, während der obere wohl als Vorwärmer dient.

---

[1] *B.* 8. 870. — [2] *B.* 34. 596. — [3] *B.* 34. 3587. — [4] *B.* 35. 1047.
[5] *Ann.* 308. 337. — — [6] *Ann.* 127. 93. — [7] *B.* 23. 84.

Bei dunkler Rotglut z. B. läßt es Kumarondampf unzersetzt durch, spaltet dagegen aus gleichzeitig durchgeleitetem Kumaron- und Naphtalindampf Wasser ab und liefert Chrysen,

```
C6H4——C2H4 + C10H8 = C6H4————C2H4 + H2O.
  \    /               \      /
    O                   C10H6
```

Gräbe[1] fand, daß Benzylidenanilin, $C_6H_5—CH=N—C_6H_5$, wenn man es durch auf dunkle Rotglut erhitzte Glasröhren leitet, kein Phenanthridin gibt, doch erhielten

```
       H                    H
       C                    C
     /   \                /   \
   HC     CH            HC     CH
   |      |             |      |
   HC     C             HC     C
     \   / \              \   / \
       C    C—H             C    CH
       H    ‖               |    ‖      + H2
       H    ‖      =        C    N
       C    N             /   \ /
     /   \ /            HC     C
   HC     C             |      |
   |      |             HC     CH
   HC     CH              \   /
     \   /                  C
       C                    H
       H
```

Pictet und Ankersmit[2] diesen Körper, als sie das Benzylidenanilin durch ein auf helle Rotglut erhitztes, mit Bimssteinstückchen gefülltes eisernes Rohr leiteten.

Sehr genaue Versuche im Glasrohr sind in neuester Zeit von Nef[3] angestellt. 20 g acetonfreier Methylalkohol wurden von ihm im Laufe einer Stunde durch ein mit Bimsstein gefülltes Verbrennungsrohr bei 610—630° geleitet. Die Hauptmenge der Produkte ist gasförmig, und außerdem wurden entsprechend den Versuchen von Ipatiew 5 ccm einer wäßrigen Lösung von Formaldehyd erhalten. Als er 40 g Bimsstein 100 g Chlorzink zusetzte, und nur aut 400° erhitzte, wurden allein gasförmige Produkte erhalten. Als er 27 g Bimsstein mit 47 g Phosphorpentoxyd gemischt hatte, erhielt er bei 400° ebenfalls nur gasförmige Produkte, doch hatte sich im Rohr viel Kohle abgeschieden, was hier wohl auf Dissoziation des primär gebildeten Formaldehyds zurückzuführen ist. Auch das Verhalten des Acetaldehyds, Propylalkohols usw. hierbei hat er nochmals ausführlich untersucht.

Handelt es sich darum, die Dämpfe wiederholt durch glühende Röhren gehen zu lassen weil ein einmaliges Passieren nicht genügt, so bedient man sich etwa einer Vorrichtung von der Art, wie sie La Coste und Sorger[4] empfohlen haben. Ihr Apparat ermöglicht z. B. Benzoldämpfe wochenlang ohne Unterbrechung einer lebhaften Glühhitze auszuzetzen. Das Benzol wird in einem geräumigen Siedekolben *A* (Fig. 60) erhitzt. Der Kolben ist mit einem dreifach durchbohrten Gummistopfen verschlossen, in dessen eine Durchbohrung ein schräg abgeschnittenes Bleirohr eingesetzt wird, welches über der

[1] *B.* 17. 1370. — [2] *B.* 22. 3340. — [3] *Ann.* 318. 195. — [4] *Ann.* 230. 5.

Flüssigkeit im Hals des Kolbens endigt. Das obere Ende dieses Rohres wird T-förmig in ein kurzes, ziemlich weites, beiderseits offenes Bleirohr eingelötet, welches, während der Apparat in Gang ist, an einem Ende durch einen mit Gummiring versehenen Glasstopfen verschlossen wird. In das andere Ende ist ein etwa $1^1/_2$ m langes, 2 cm weites Eisenrohr eingelötet, welches in einem schräg nach aufwärts gestellten Verbrennungsofen zum Glühen erhitzt werden kann. Dieses Rohr ist in der Nähe der Stelle, wo es den Ofen verläßt, schwach nach unten gebogen und in das Ansatzrohr einer bleiernen Vorlage eingelötet. Um das Abschmelzen des Bleistutzens zu verhindern, wird der zwischen Ofen und Vorlage liegende Teil der Röhre durch Über-

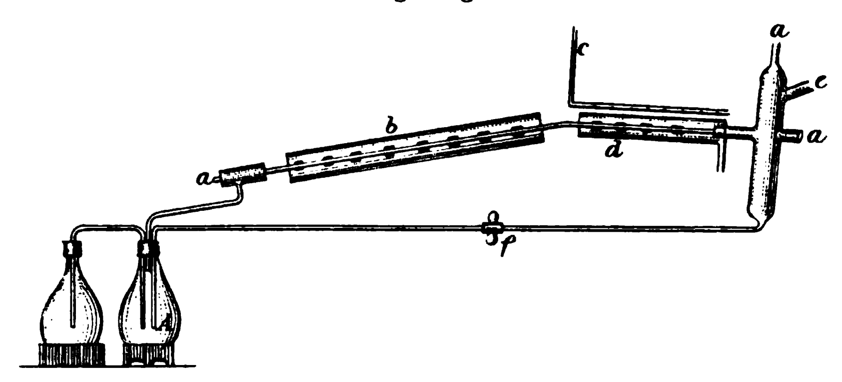


Fig. 60. Vorrichtung für andauerndes Glühen von Gasen und Dämpfen nach LA COSTE.

rieselung mit Wasser gut gekühlt. Die Vorlage besteht aus einem kurzen, beiderseits verschlossenen, etwa 30 cm langen Bleizylinder von 6 cm Durchmesser, welcher außer dem genannten, über der Mitte angebrachten Bleistutzen noch einen gleich weiten Ansatz auf der gegenüberliegenden Seite besitzt, in den ein schräg aufwärts gerichteter Kühler eingesetzt wird, welchen die entweichenden Gase passieren müssen. Ein drittes engeres, ungefähr 70 cm langes Bleirohr ist in den Boden der Vorlage eingelötet. An dieses letztere ist mittels einer Kuppelung ein gleich weites Bleirohr angeschraubt, das dicht über dem Boden des Siedekolbens endigt und die kondensierten Dämpfe nach diesem zurückführt. Der Siedekolben steht außerdem noch mit einem zweiten leeren Sicherheitskolben durch ein doppelt rechtwinklig gebogenes Glasrohr in Verbindung, welches in beiden Gefäßen bis auf den Boden reicht. Vom oberen Ende des Kühlers führt ein langes, abwärts gerichtetes Glasrohr zu einem zweiten Sicherheitskolben, der außerdem noch mit einer zur Hälfte mit Wasser gefüllten Waschflasche verbunden ist, durch welche die Gase austreten müssen.

Im vorhergehenden finden wir Angaben über das Verhalten folgender Substanzen beim Durchleiten durch glühende Röhren:

Eindampfen im Vakuum.

Geringe Mengen von Flüssigkeiten die im Vakuum verdunsten sollen, läßt man bei gewöhnlicher Temperatur im evakuierten Exsikkator (siehe später im Abschnitt „Trocknen fester Körper usw.“) stehen. Es sind aber auch Exsikkatoren konstruiert, in denen man die in einer Schale befindliche Flüssigkeit zum Sieden bringen und so im luftverdünnten Raum direkt eindunsten kann. Solche haben ANSCHÜTZ[1] und andere sowie auch BRÜHL[2] beschrieben.

Verfasser bedient sich des in Figur 61 abgebildeten und leicht herstellbaren heizbaren Apparates: Die sehr starke Glasplatte desselben, auf welche eine geräumige Glocke aufgeschliffen ist, ist in der Mitte durchlocht. In diese Öffnung kommt ein doppelt durchbohrter Kautschukstopfen, über welchen auf einem kleinen Dreifuß eine Porzellanschale gestellt wird. Ein passend

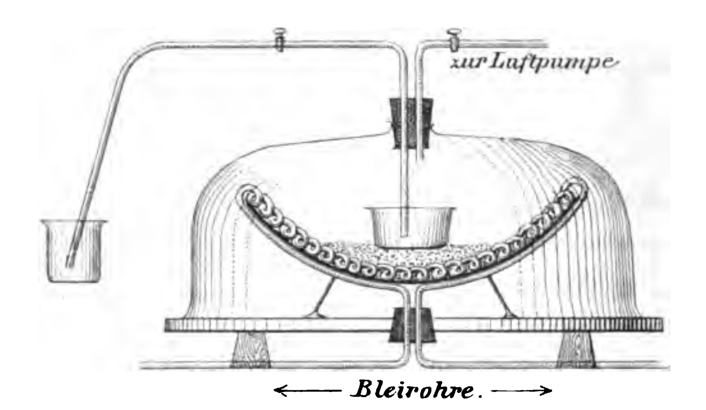


Fig. 61. Vakuumeindampfapparat nach LASSAR-COHN.

starkes Bleirohr wird durch eine Durchbohrung des Stopfens geführt, die Porzellanschale von innen mit ihm vollständig ausgelegt — die einzelnen Windungen fixiert man gegeneinander mit Draht — und das Bleirohr alsdann durch die zweite Durchbohrung des Stopfens wieder hinausgeleitet. In die Porzellanschale schüttet man zur besseren Übertragung der Wärme Kupferpulver, wie es etwa durch Reduktion von Kupferoxyd erhalten wird, und das Erwärmen erfolgt durch Durchleiten heißen Wassers oder Wasserdampfs durch das Bleirohr. Unter dem Dreifuß kann man kleine Schalen mit Schwefelsäure plazieren. Die Unterlage zweier Hölzer ermöglicht die wegen der Bleirohrleitungen notwendige Hohlstellung des Ganzen.

Die Luft wird durch eine in dem Tubus der Glocke befindliche Röhre abgesogen. Ein zweites mit einem Hahn versehenes Glasrohr taucht in ein nebenstehendes Becherglas. Öffnet man den Hahn, so saugt die Luftleere die Flüssigkeit an, und kann auf die Art die im Vakuum stehende Schale

---

[1] *Ann.* 228. 305. — [2] *B.* 24. 2458.

gefüllt erhalten werden, ohne den Gang des Apparats zu unterbrechen. Letztere Vorrichtung rührt von WALTER[1] her, der ebenfalls Apparate angegeben hat, um Flüssigkeiten in Schalen im luftverdünnten Raum zu verdampfen, die aber komplizierter sind. Sollte, was manches Mal vorkommt, in der Schale starkes Spritzen eintreten, so muß man, wie bei der Vakuumdestillation, einen langsamen Luftstrom durch die Flüssigkeiten treten lassen, welcher diesen Übelstand auch hier beseitigt.



Fig. 62. Vakuumeindampfapparat nach ALTMANN.

Handelt es sich um das Eindampfen größerer Mengen, so wird man zu den Apparaten übergehen müssen, welche den in der Fakrikpraxis üblichen entsprechen, die man, mit allem Zubehör versehen, fertigt kauft.

Wir bilden vorstehend einen solchen Apparat ab. Das Eindampfen findet auch hier in einem Bade statt, und das am Apparat befindliche Thermometer gestattet die Einstellung des Ganzen auf die wünschenswert niedrige Temperatur. Bei der abgebildeten Form, wie sie z. B. ALTMANN-Berlin liefert, findet die Konzentration der Flüssigkeit in einer Porzellan-

[1] *J. pr. Ch.* 140. 425.

schale statt, und der Dom besteht aus Glas, so daß jede Verunreinigung des Einzudampfenden durch Metall ausgeschlossen ist.

Bei dieser Art des Eindampfens im Vakuum muß das Abzudampfende lange Zeit erwärmt werden. Im allgemeinen vertragen das die gelösten Substanzen ohne Schaden, jedoch kommen auch Ausnahmen vor, bei denen dieses nicht angebracht ist.

Für solche Fälle haben SCHULZE und TOLLENS[1] einen besonderen Apparat konstruiert, welcher nun speziell Flüssigkeiten, die leicht zersetzlich sind, oder Lösungen, die in der Hitze leicht zersetzliche Substanzen, z. B. Zucker, enthalten, in möglichst schneller Weise unter Erniedrigung ihres Siedepunktes einzudampfen gestattet.

Die Einrichtung ihres Apparates ist folgende: Die einzudampfende Flüssigkeit wird aus einem seitwärts stehenden Gefäß mittels eines heberartigen

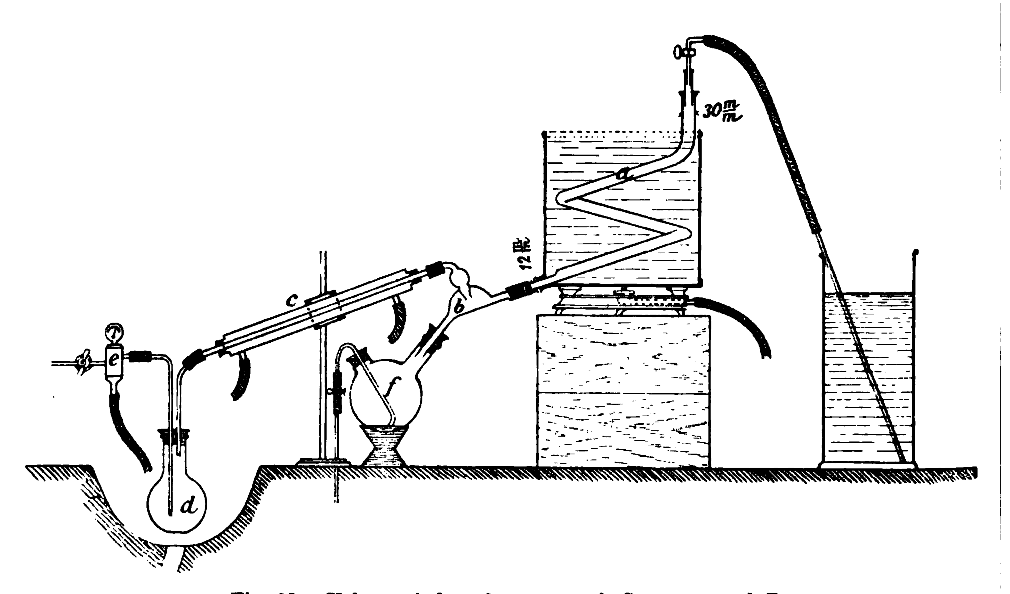


Fig. 63. Vakuumeindampfapparat nach SCHULZE und TOLLENS.

mit Glashahn versehenen Glasrohrs in das im Wasserbade erhitzte Kupferschlangenrohr *a* gesogen. Die Schnelligkeit des Stromes ist durch den Glashahn regulierbar, und läßt sich durch den gläsernen Aufsatz auf der Mündung der Kupferschlange beobachten. In dem Kupferrohr wird durch eine Wasserluftpumpe *e* ein Vakuum unterhalten. Beim Durchfließen durch das Kupferrohr verdampft der größte Teil des Wassers, das von der Luftpumpe *b c d e* entfernt wird, und die konzentriert durch das Glasrohr *b* in die luftdicht verschlossene Vorlage *f* fließende Flüssigkeit war nur sehr kurze Zeit der Hitze des siedenden Wasserbades ausgesetzt. Die Vorlage *f* kann nach Bedarf, nach dem Einlassen von Luft, mittels eines Hebers entleert werden. Die mit dem Kühler *c* und der Pumpe *e* luftdicht verbundene Flasche *d* wird beständig evakuiert, und zugleich gekühlt. Der Apparat

[1] *Ann.* 271. 46.

vermag 4—5 l dünne Flüssigkeit in einer Stunde auf 1 l zu konzentrieren. Am besten geschieht das Eindampfen nicht ganz zum Syrup, um das Durchfließen der Lösungen nicht zu sehr zu verlangsamen.

Von besonderem Interesse scheint mir dieser Apparat für physiologisch-chemische Laboratorien. Trifft man die Abänderung so, daß man die Kupferschlange, die dann wohl weit länger sein muß, in siedendem Ätherdampf erhitzt, so wird man gefahrlos Eiweislösungen auf diesem Wege konzentrieren können, deren Konzentration sonst nur mit Aufwendung von sehr viel Geduld durch Stehenlassen neben wasseranziehenden Mitteln im ungeheizten evakuierten Exsikkator möglich ist.

Einschlußröhren.

Füllen und Schließen der Einschlußröhren.
Vermeiden übermäßigen sowie Erhöhen des Drucks in Einschlußröhren.
Bestimmen des Drucks in Einschlußröhren.
Anstellen von Versuchen mit kleinen Proben.
Wiederöffnen der Röhren.
Auffangen entweichender Gase.
Entleeren der Röhren.
Erhitzen der Röhren.
Arbeiten mit Chlor und Ammoniak im Einschlußrohr nebst Arbeitsergebnissen mit letzterem.
Arbeiten mit verflüssigten Gasen im Einschlußrohr.
Umgehen des Gebrauchs von Einschlußröhren (Abspalten von Sulfogruppen im offenen Gefäß).
Direkte und indirekte Methoden zum Vermeiden des Platzens der Röhren (Autoklaven).

Füllen und Schließen der Einschlußröhren.

Will man Körper bei einer höheren Temperatur aufeinander wirken lassen, als die Flüchtigkeit des einen von ihnen zuläßt, so muß man sie mit seltenen Ausnahmen (s. z. B. im Abschnitt Bromieren), in geschlossenen Apparaten aufeinander wirken lassen. Öfters genügt schon eine geringe Temperatur- und Druckerhöhung, und in solchem Falle kommt man mit den Druckverschlüssen von Selters- und Bierflaschen aus. Hinsichtlich des Erwärmens derselben verfährt man so, daß man sie in Stroh oder in ein Tuch gewickelt in kaltes Wasser bringt und dieses allmählich zum Kochen erhitzt. Auf höhere Temperatur als die des siedenden Wassers, die man durch Kochsalz- oder gar Chlorcalciumzusatz (s. im Abschnitt „Bäder“) ja leicht erreichen kann, wird man kaum gehen, da hier die Verschlüsse nicht dicht bleiben werden.

Kehrmann und Messinger[1] teilen z. B. betreffs der Verwendung von Druckflaschen mit, daß sich Oxynaphtochinonimid und Aminodiphenylamin bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr langsam kondensieren, daß dagegen die Synthese des Rosindulins aus diesen Ausgangsmaterialien ziemlich glatt schon

---

[1] *B.* 24. 587.

bei geringer Temperatur- und Druckerhöhung vor sich geht. Sie erhitzten deshalb 5 g Oxynaphtochinonimid mit der

O + H_2N = N + 2 H_2O

NH OH HN HN N

C_6N_5 C_6H_5

äquimolekularen Menge Aminodiphenylamin, 5 ccm Eisessig und 300 ccm Alkohol in Druckflaschen 48 Stunden in siedendem Wasser, und erreichten durch diese geringe Druckerhöhung die Synthese des Rosindulins.

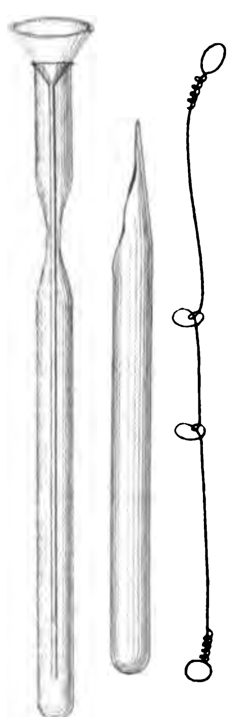


Fig. 64. Einschlußrohr.

Doch wird in den Laboratorien in den weitaus meisten Fällen in zugeschmolzenen Glasröhren gearbeitet.

Solche sogenannten Einschlußröhren halten, wenn sie richtig behandelt werden, einen bedeutenden Druck aus, ohne zu springen. Kaliglas wird für ihre Herstellung dem Natronglas meist vorgezogen, was aber wohl ziemlich überflüssig ist. Auch ersteres ist namentlich gegen die Einwirkung von Wasser bei hoher Temperatur durchaus nicht unempfindlich. So teilt Hoppe-Seyler[1] mit, daß, nachdem er ein 30 cm langes Einschlußrohr aus bestem Kaliglas 6 Stunden mit Wasser auf 180—200° erhitzt hatte, die innere Oberfläche der Röhre durch einen weißlichen Überzug getrübt erschien, und daß das Wasser geringe, aber ganz wohl bestimmbare Mengen von Alkalien aufgenommen hatte.

Man wird daher, wenn man sehr starkes Alkali, z. B. Natronkalk im Rohr zu erhitzen hat, besser tun, dieses samt seiner Zumischung in ein Reagenzglas zu bringen, und letzteres als solches in die Einschlußröhre geben.

Handelt es sich um feste Körper, so füllt man diese in das bereits auf einer Seite geschlossene Rohr und schmilzt es zu. Zur Vermeidung der Verunreinigung der nachher zuzuschmelzenden Stelle ist es aber auch hier besser, den festen Körper in einem genügend engen Reagenzglas abzuwägen und dieses alsdann im schiefgehaltenen Rohr hinabgleiten zu lassen. Um die nachherige Durchdringung fester Körper durch Flüssigkeiten im Rohre zu erleichtern,[2] mischt man sie mit wasserfreiem Kochsalz und ähnlichem. Sind Flüssigkeiten einzufüllen, so zieht man die nach der Beschickung zuzuschmelzende Seite etwas aus und füllt das Rohr, indem man dieselben durch

[1] *Z.* 13. 73, s. auch *B.* 25. 2494. — [2] *J. pr. Ch.* 2. 48. 455.

einen Trichter mit langem dünnen Halse einlaufen läßt. Es hängt ganz von dem beim Erhitzen zu erwartenden Druck ab, wie weit die Röhren gefüllt werden.

Beim Herausziehen des Trichters vermeidet man ebenfalls sorgfältig, die Wand des Rohrs an der zuzuschmelzenden Stelle zu verunreinigen, weil sonst das Zuschmelzen oft ganz unmöglich wird. Das Zuschmelzen führt man so aus, daß man die verengte Stelle im Gebläse unter eifrigem Drehen aber recht geringem Ziehen zu einer kapillaren Spitze zusammenfallen läßt.

Beim Erhitzen der Rohre wird sich in ihnen oft sehr großer Druck entwickeln, und so manche von ihnen werden platzen. Stets sei man mit ihnen sehr vorsichtig, da auch nach dem Erkalten sehr großer Druck in ihnen vorhanden sein kann, der bei ihrem Öffnen gefährlich wird. Auf alle derartigen Punkte und die Mittel, welche man zum persönlichen Schutz sowie zur Abhilfe oder wenigstens Minderung der verschiedenen sonstigen Übelstände ersonnen hat, werden wir im folgenden näher eingehen.

Vermeiden von übermäßigem sowie Erhöhen des Drucks in Einschlußröhren.

Übermäßigen Gasdruck vermeidet man so, daß man nicht auf einmal alle gaserzeugende Substanz in das Rohr gibt. Veranlaßt Brom z. B. eine Entwicklung von Bromwasserstoffgas, so gibt man etwa nur $^1/_3$ der im ganzen nötigen Menge hinein, öffnet nach vollendeter Reaktion das Rohr, gibt nun das zweite Drittel zu, schmilzt wieder zu usf. Wird die starke Gasentwicklung durch Erhitzen auf sehr hohe Temperatur veranlaßt, so erhitzt man zuerst beispielshalber nur auf 200°, läßt nach dem Erkalten den Druck heraus und erhitzt nun erst das wieder geschlossene Rohr auf die erforderliche noch höhere Temperatur.

Sollte man in die umgekehrte Lage kommen, daß man im Einschlußrohr, weil der Druck in ihm zu gering bleibt, während des Erhitzens einen höheren Druck zu haben wünscht, ohne mit der Temperatur besonders hoch gehen zu können, so bringt man in das Rohr mit den zur Reaktion zu bringenden Körpern zugleich eine indifferente niedrig siedende Flüssigkeit, wie Äther, Aceton, Chloroform. Diese erzeugt bei verhältnismäßig niedriger Temperatur schon den nötigen Druck. Um in der Beziehung einen Anhalt zu geben, seien einige Zahlen für Wasser, Äther und Chloroform mitgeteilt.

Druck in Atmosphären	Wasser	Äther	Chloroform
2	bei 121°	bei 56°	bei 83°
4	„ 144	„ 80	„ 109
6	„ 159	„ 96	„ 127
8	„ 171	„ 109	„ 141
10	„ 180	„ 119	„ 152

Bei weit niedrigeren Temperaturen noch wird man hohen Druck erzielen können, wenn man bei gewöhnlicher Temperatur Gase z. B. Kohlensäure in Metallflaschen pumpt und diese erhitzt. Das Verfahren rührt von Werner und

Kunz[1] her, die bei ihren Versuchen, Kohlensäure unter Druck auf Natriumphenanthrolate wirken zu lassen, auf jene Schwierigkeiten stießen, die sich bis zu ihrer Arbeit in der Laboratoriumspraxis Aufgaben dieser Art stets entgegenstellten. Denn das Einfüllen von Kohlensäure z. B. in Schneeform ist eine unsichere Operation. Bei Verwendung berechneter Mengen tritt durch Verflüchtigung Verlust ein, und ein Überschuß veranlaßt wegen des steigenden Druckes eine mit der Temperaturerhöhung wachsende Gefahr. Dazu kondensiert sich auf der festen Kohlensäure stets Eis. Sie kamen schließlich zur Konstruktion des folgenden Apparates, der auch in vielen anderen Fällen, wo bei beliebigen Temperaturen Gase unter hohem Druck auf feste oder flüssige Körper einwirken sollen, sich als brauchbar erweisen wird. Zu beziehen ist er von Desaga in Heidelberg.



Fig. 65. Arbeiten mit Kohlensäure unter Druck nach Werner und Kunz.

Eine ausgeglühte Stahlflasche A von 300 ccm Inhalt, deren Boden ca. $1^1/_2$ cm in den Mantel hinauf verschoben ist, trägt am Halse ein Gewinde, wie es für Kohlensäuregefäße gebräuchlich ist. Der vom Boden abwärts vorstehende Mantel ist an drei Stellen eingekerbt, so daß die Flasche beim Stehen auf drei Füßen ruht. Auf den Hals der Flasche ist ein Hahn geschraubt und von diesem führt ein leichtes Kupferrohr mit Manometer zum Hahn einer Gasbombe B.

Zum Füllen der Flasche z. B. mit Kohlensäure öffnet man nach erfolgter Verbindung zuerst den Hahn an der Flasche, dann langsam den der Bombe. Das Manometer zeigt das Ansteigen des Druckes. Sobald dieser die gewünschte Höhe erreicht hat — z. B. 20 Atmosphären — schließt man den Hahn der Bombe.

Der Zeiger des Manometers gibt Aufschluß über die Dichtheit der Verschlüsse; bleibt er stehen, so schließt man auch die Flasche und die Füllung ist fertig. Das Maximum des erreichbaren Druckes ist beim Arbeiten mit kohlensaurem Gas 50 Atmosphären, gleich dem der flüssigen Kohlensäure bei gewöhnlicher Temperatur.

Erwärmt man die mit Kohlensäure beschickte Flasche im Ölbade C, worin sie bis zum Hahn eintauchen soll — auch die kleinste Undichtheit zwischen Flasche und Hahn macht sich durch Bläschen im Öl bemerkbar —,

[1] *B.* 35. 4421.

so steigt der Druck, dessen Endwert man auf Grund des Anfangsdruckes berechnen kann. Bei ihren Versuchen betrug der Anfangsdruck 20 Atm. bei 15° und infolgedessen der Enddruck bei 250°:

$$P_e = P_a \cdot \frac{Te}{Ta} = 20 \frac{273 + 250}{273 + 15} = 20 \times 1{,}82 = 36{,}4 \text{ Atm.}$$

Dieser Enddruck wurde hier aber niemals erreicht, weil ein Teil des Kohlendioxyds im Verlauf des Prozesses aufgebracht wurde.

Völlig verschieden von dieser Art des Arbeitens ist das Arbeiten mit verflüssigten Gasen, die in offene gläserne Einschlußröhren eingefüllt werden, worauf deren Zuschmelzen erfolgt. Den hierfür jetzt angegebenen Verfahren ist weiterhin eine besondere Unterabteilung gewidmet.

Bestimmen des Druckes im Einschlußrohr.

Will man den Druck in gläsernen Einschlußröhren bestimmen, so kann man sich des von Reychler[1] angegebenen Verfahrens bedienen. Ein dünnes Glasröhrchen von etwa 40 cm Länge wird an einem Ende auf einer Länge von 4 bis 5 cm auf der innern Wand versilbert, sodann in der Mitte umgebogen und bis zu einer gewissen Höhe mit Quecksilber gefüllt. Nach dem Zuschmelzen des Röhrchens am versilberten Ende wird das Quecksilber in dem offenen Schenkel mit einer schützenden Schicht eines Kohlenwasserstoffs bedeckt. Nachdem man die Länge L der Luftsäule AB gemessen, die Temperatur t und den Luftdruck P abgelesen hat, wird der Apparat in die schon mit den zu verarbeitenden Substanzen beschickte Röhre geschoben, worauf deren Zuschmelzen erfolgt. Durch den im Rohr entwickelten Druck steigt in dem geschlossenen Schenkel des Druckmessers das Quecksilber und löst das Silber von der Wand bis zu einer Höhe C. Nach der Operation wird der Druckmesser herausgenommen und das Stück $AC = L'$ gemessen, welches dem Maximaldruck entspricht. Bei der Temperatur t' des Heizbades steigerte sich der Druck in der Röhre bis zu P' Millimeter Quecksilber. Die Dampfspannung des Quecksilbers wird h' Millimeter.

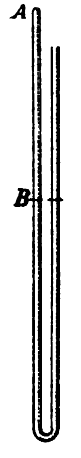


Fig. 66. Manometer nach Reychler.

Man berechnet den Druck nach der Formel

$$P' = \frac{L \cdot P \cdot (1 + \alpha t')}{L' \, (1 + \alpha t)} + h' \text{ mm Quecksilber.}$$

Diese Methode der Druckbestimmung gilt allerdings nur angenähert, da die Länge L' nicht immer sehr deutlich zu erkennen ist. Die Versilberung ist sehr sorgfältig herzustellen, und der Apparat soll wenigstens in schräger, besser noch in vertikaler Stellung aufgestellt werden.

Des Vergleichs halber in Autoklaven angestellte Versuche ergaben die Bestätigung des so bestimmten Drucks durch das Manometer des Apparats.

[1] *B.* 20. 2461.

Anstellen von Versuchen mit kleinen Proben.

Sehr zu empfehlen ist die DRECHSELsche Methode zur Anstellung von Versuchen im Einschlußrohr im kleinen.[1]

Versuche im zugeschmolzenen Rohr von den gebräuchlichen Dimensionen erfordern viel Material, welches häufig genug durch Explosionen verloren geht. Man kann aber Vorversuche mit wenigen Milligrammen anstellen, indem man als Einschmelzrohr eine gewöhnliche Glasröhre von etwa 3—4 mm lichter Weiter und 1 mm Wandstärke benutzt. Die Röhre wird an einem Ende zugeschmolzen, nach dem Erkalten beschickt und nunmehr zu einer sehr langen dünnwandigen Kapillare ausgezogen. Die eigentliche Rohrlänge soll nach dem Ausziehen nicht mehr als 5—6 cm betragen; der Kapillare gibt man dagegen eine Länge von 10—15 cm. Zum Erhitzen setzt man das fertige Rohr in ein weites und langes Probierröhrchen mittels eines der Länge nach in der Mitte durchschnittenen schlecht schließenden Korkstopfens fest ein, so daß das untere Ende etwa 1—1,5 cm vom Boden des Probierröhrchens entfernt bleibt. In letzteres gibt man eine je nach der Temperatur zu wählende Flüssigkeit in solcher Menge, daß das Versuchsröhrchen etwa zur Hälfte hineinragt, und erhitzt dieselbe zum Kochen, wobei man die Flamme so reguliert, daß das ganze Versuchsröhrchen nebst einem Stück der Kapillare von den Dämpfen umspült wird, ohne daß jedoch letztere den Kork berühren könnten. Das Ganze stellt man zweckmäßig unter einen Abzug und läßt dessen Fenster herunter. Da die gläsernen Gasleitungsröhren erfahrungsmäßig einen hohen Druck aushalten, hat man Explosionen wenig zu fürchten; sollten sie aber selbst z. B. während des Erhitzens im Schwefeldampf eintreten, so sind die Folgen ganz unbedeutende. Hat man sich durch solche Versuche im kleinen erst über den Verlauf der Reaktion orientiert, so ist es natürlich hernach viel leichter, für Versuche in größerem Maßstabe die erforderlichen Vorkehrungen zu treffen.

Wiederöffnen der Röhren.

Das Öffnen der Rohre, nachdem sich die Reaktion in ihnen vollzogen, ist eine Operation, welche stets mit Vorsicht zu geschehen hat. Stets hat man vor demselben völliges Erkalten abzuwarten. Können sich im Rohre leichtflüchtige Körper wie Chlormethyl gebildet haben, so ist es gut, es vor dem Öffnen mit Eis zu kühlen. Sind die in demselben etwa vorhandenen Gase nur in bezug auf die persönliche Sicherheit des Öffnenden zu berücksichtigen, so öffnet man das Einschlußrohr derart, daß man es mit Ausnahme der Spitze in ein Tuch schlägt, in dieser Umwicklung in einem Retortenhalter befestigt, hierauf eine Flamme unter die Spitze stellt und einige Schritte zurücktritt. Sobald das Glas in der Flamme erweicht, öffnen die Gase das Rohr und strömen, wenn der Druck nicht übermäßig war, aus, ohne etwas vom Inhalt des Rohres mitzureißen.

Falls aber die Gefahr vorliegt, daß infolge starken Innendrucks beim Öffnen des Rohrs ein Teil seines Inhalts herausgeschleudert werden könnte, befestigt man der Spitze gegenüber in entsprechender Weise einen Kolben mit weitem Hals. In ihm fängt sich alsdann das Hinausgeschleuderte auf.

---

[1] *J. pr. Ch.* 2. 27. 422.

Nach STÄDEL[1] geschieht bei viel Bromwasserstoff enthaltenden Röhren, welche ja sehr häufig vorkommen, das Öffnen im Vorzug vor allen anderen Methoden speziell so, daß man die Spitze derselben unter Wasser anfeilt. Nach dem Anfeilen entleeren sich die Röhren durch eine äußerst kleine Öffnung ohne jeglichen Verlust, wobei ihm, trotz häufiger Wiederholung, nie ein Unfall begegnete. Erst nach dem Ausströmen der Gase bricht man die Spitze teilweise ab, um den Inhalt des Rohrs entleeren zu können. Das Aufsetzen einer Gesichtsmaske wird sich in diesem Falle aber wohl doch stets empfehlen.

Neuerdings kühlt man starken Druck enthaltende Röhren vor dem Öffnen in flüssiger Luft. So verfahren zur Darstellung der Acetobromglukosen und analoger Verbindungen FISCHER und ARMSTRONG[2] so, daß je 10 g Acetylverbindung mit etwa 10—15 ccm möglichst reinem mit Phosphorpentoxyd getrocknetem Bromwasserstoff unter Kühlung mit flüssiger Luft (siehe weiterhin) im Rohr eingeschlossen und erhitzt werden, worauf das Rohr erst nach dem Abkühlen in flüssiger Luft (siehe weiterhin) wieder geöffnet wird.

Das Öffnen von Röhren in warmem Zustande habe ich nur einmal erwähnt gefunden. EINHORN[3] berichtet nämlich, daß, nachdem er 10 g Nitrozimtsäure mit 100 g Eisessig, der bei 0° mit Bromwasserstoffgas gesättigt war, unter häufigem Umschütteln im Wasserbade bis zur eingetretenen Lösung der Säure erwärmt hatte, er das warme Rohr sofort öffnete, damit die überschüssige Bromwasserstoffsäure nicht nachteilig auf das entstandene Additionsprodukt einwirken konnte.

NEF[4] hat bei seinem so bedeutungsvollen Arbeiten über Blausäure viel mit dieser Säure in Einschlußröhren zu arbeiten gehabt, mußte sich daher gegen ihre totbringende Wirkung in jeder Weise, also auch beim zufälligen Explodieren eines Rohres während des Erhitzens im Ofen schützen. Seine kurzgefaßten Mitteilungen über den Gegenstand seien hier deshalb angeführt, da sie einen Fingerzeig abgeben, wie man selbst mit so gefährlichen Substanzen ungefährdet in Einschlußröhren arbeiten kann.

Mittels Gummiband und Schellack läßt sich aus mit klarem Glase versehenen Gletscherbrillen ein vollkommen luftdichter Schutz für die Augen herstellen. Weiter hat NEF einen von STOELTING (128—130. S. Clinton Street Chicago Ill) beziehbaren, bequemen, mit Ventilen und langen Röhren versehenen Ventilationsapparat konstruieren lassen. Derselbe ist um den Kopf und mittels eines Gürtels um den Leib befestigt, so daß man sehr gut damit arbeiten und sich bewegen kann. Mit diesem Apparate versehen, kann man also ohne Gefahr in ein Zimmer gehen, wo plötzlich Einschmelzröhren, die Blausäure enthalten, explodieren können. Der Apparat ist weiter sehr zu empfehlen beim Arbeiten mit Brom, Phosgen, Chlorcyan und anderen Stoffen, die die Lungen angreifen. NEF und sein Assistent blieben so auch von den sehr unerfreulichen chronischen physiologischen Wirkungen der Blausäure verschont.

---

[1] *Ann.* 195. 190. — [2] *B.* 35. 833. — [3] *B.* 16. 2208. — [4] *Ann.* 287. 358.

Auffangen entweichender Gase.

Entweichen beim Öffnen eines Einschlußrohrs Gase, die man untersuchen will, so fängt man sie in einem Gasometer von passender Größe auf und leitet sie hernach durch Absorptionsapparate, die mit ammoniakalischer Silberlösung, verdünnter Salzsäure, Ferrosulfatlösung, Brom unter Wasser, Kalilauge, Barytwasser oder basischer Bleiacetatlösung beschickt sind. In der ammoniakalischen Silberlösung erzeugen Acetylen, Allylen usw. Niederschläge, die nach dem Trocknen, welches im Vakuum erfolgen muß, sehr explosiv sind. Salzsäure bindet Ammoniak und flüchtige Basen. Das Brom löst man mittels verdünnter kalter Kalilauge. Hinterbleibt hierbei ein Öl, so ist dieses ein Additionsprodukt von Brom und ungesättigten Verbindungen. Kalilauge und Barytwasser, an dessen Stelle auch mit Ammoniak versetzte Chlorbaryumlösung treten kann, binden Säuren. Doch möge dazu bemerkt werden, daß nach Dupré und Hake[1] eine zweiprozentige basische Bleiacetatlösung noch eine Trübung durch Kohlensäure anzeigt, wo Barytwasser schon versagt, weshalb wir auch dieses Reagens hier angeführt haben. Ferrosulfatlösung absorbiert Stickoxyd. Das unabsorbiert Austretende kann sicher nur durch quantitative Analyse bestimmt werden, läßt sich aber im allgemeinen aus der Zersetzungsgleichung entnehmen und durch qualitative Reaktionen feststellen.

Carius[2] empfiehlt für Röhren mit starkem Druck, wenn die Gase aufgefangen werden sollen, folgendes:

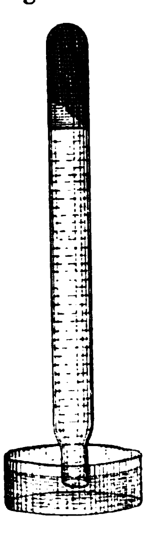


Fig. 67. Entleeren eines Einschlußrohrs nach Lassar-Cohn.

In ein Meßrohr, welches mit Wasser gefüllt ist, wird ein Gummischlauch bis über die Mitte hinauf eingeführt. Das untere Ende des Schlauches wird fest auf ein gebogenes kurzes und weites Glasrohr aufgesetzt, dessen zweiter, nach oben gerichteter Schenkel einen kurzen Gummischlauch trägt, in welchen die Spitze des Versuchsrohrs unter der Sperrflüssigkeit fest eingeschoben wird, so daß das kapillare Ende des Rohrs bis in die gebogene Glasröhre hineinreicht. Aus der nun vorsichtig abgebrochenen Spitze des Rohrs strömt dann sehr heftig ein Teil der Gase aus, während zugleich fast alle Flüssigkeit mit ausgetrieben wird.

Salkowski[3] hat genaue Angaben gemacht, in welcher Weise Ammoniak, welches für analytische Zwecke (z. B. Harnstoffbestimmung nach Bunsen) quantitativ aus Einschlußröhren herausgebracht werden muß, aufgefangen werden kann.

Entleeren der Röhren.

Ist der Inhalt eines Rohrs nach dem Wiedererkalten fest, aber in irgend einem Lösungsmittel nicht gar zu schwer löslich, so bekommt man ihn am besten, nämlich ohne jeden Schaden für das Rohr, so heraus, daß man dieses mit dem Lösungsmittel anfüllt, umkehrt und in einem weiten Becherglas mit der

[1] *J. Ch.* 35. 159. — [2] *Ann.* 169. 319. — [3] *Z.* 4. 464.

Öffnung unter dem Lösungsmittel aufstellt. Durch die Einwirkung des Lösungsmittels auf die Schmelze bildet sich eine Flüssigkeit, welche durch ihre Schwere heruntersinkt, während immer wieder weniger gesättigtes Lösungsmittel an sie herantritt und sie in kurzem selbsttätig löst.

Erhitzen der Röhren.

Das Erhitzen der gläsernen Einschlußröhren erfolgt in eisernen Röhren, die im Explosionsofen liegen. Damit man sie nach beendeter Reaktion leicht und ohne Gefahr des nachträglichen Zerspringens aus ihren Schutzröhren wieder herausziehen kann, legt man um jedes von ihnen einen dünnen Messingdraht in der in Figur 64 angegebenen Art.

An den Explosionsofen sind nach BABO[1] folgende Anforderungen zu stellen:

1. Er muß ermöglichen, mehrere Röhren in den üblichen Dimensionen auf Temperaturen zu erhitzen, welche sich dem Siedepunkte des Quecksilbers nähern, und hierbei müssen die einzelnen Röhren möglichst gleichmäßig erhitzt werden.

2. Die angewendeten Temperaturen müssen gemessen werden können, und soll der Apparat so eingerichtet sein, daß ein gewisses Maximum nicht überschritten wird.

3. Findet Explosion einer Röhre statt, so dürfen die anderen möglichst wenig in Mitleidenschaft gezogen werden; ebensowenig darf hierbei eine Gefahr für den Experimentator entstehen.

4. Soll der Gasverbrauch ein möglichst geringer sein, und die Temperatur durch die überall vorkommenden Schwankungen im Gasdruck keine wesentliche Änderung erleiden. Daher ist zu empfehlen, Gasdruckregulatoren einzuschalten. Als Gasdruckregulator hat sich der, von GIROUD angegebene, den wir bereits im Abschnitt „Bäder“ beschrieben haben, infolge seiner einfachen Konstruktion und seiner Unzerbrechlichkeit, auch hier sehr bewährt.

Explosionsöfen müssen unter Abzügen aufgestellt werden, damit die bei der Explosion eines Einschlußrohrs auftretenden Dämpfe keine Unzuträglichkeiten veranlassen.

Infolge des großen Vorteils, welchen mechanische Bewegung bei vielen chemischen Operationen bietet, hat zuerst EMIL FISCHER[2], da sich auch bei in Einschlußröhren auszuführenden Reaktionen die Notwendigkeit der andauernden Durchmischung herausstellte, einen Explosionsofen konstruiert, in welchem sich diese ermöglichen läßt.

Für den Einfluß des Schüttelns seien z. B. folgende Mitteilungen E. FISCHERS[3] angeführt. Als er 3 g amorphen Phosphor mit 10 ccm rauchender Jodwasserstoffsäure (siehe näheres bei dieser Säure im Abschnitt „Reduzieren“) vom spez. G. 1,96 im Einschlußrohr 12 Stunden auf 100° erhitzte, verschwand der Phosphor vollständig und die Menge des in schönen Kristallen abgeschiedenen Jodphosphoniums betrug nach dem Erkalten etwa 8 g. Da die Flüssigkeit sowohl phosphorige Säure wie Phosphorsäure enthielt, hat man

---

[1] *B.* 13. 1219. — [2] *B.* 30. 1485. — [3] *B.* 35. 3793.

bei der Erklärung des Vorganges die folgenden beiden Gleichungen zu berücksichtigen:

$$2P + 3H_2O = PO_3H_3 + PH_3$$

$$8P + 12H_2O = 3PO_4H_3 + 5PH_3.$$

Als der gleiche Versuch mit der Abänderung wiederholt ward, daß das Rohr dauernd geschüttelt wurde, war der Phosphor schon nach 4 Stunden völlig verbraucht.

Als Schüttelvorrichung lassen wir hier den von THOMS[1] im Anschluß an FISCHERS Konstruktion angegebenen Apparat folgen. Der Heißluftmotor *A* von $^1/_{40}$ Pferdekraft zeigt die von HENRICI angegebene Form und versetzt

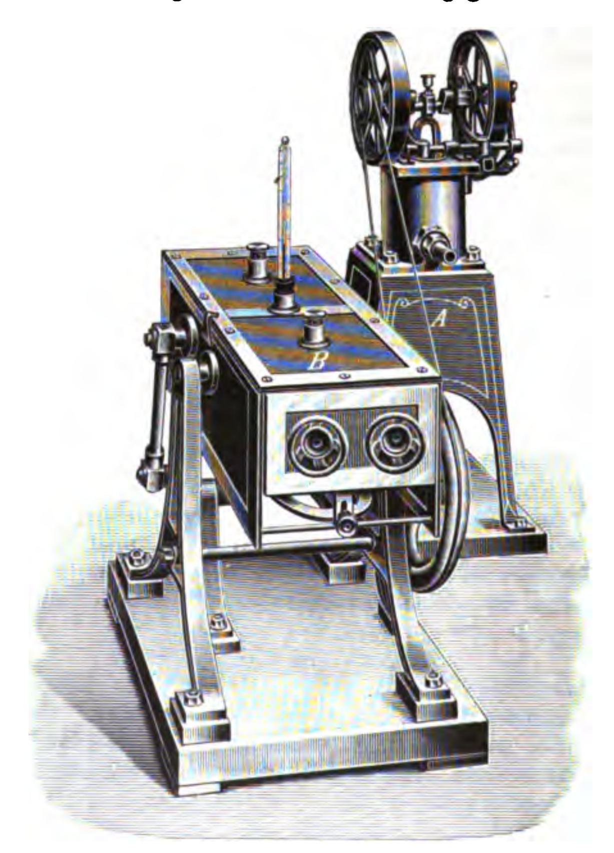


Fig. 68. Explosionsofen mit Schüttelvorrichtung nach THOMS.

den Ofen *B* in schüttelnde Bewegung. Mittels kleiner aus einem Heizrohr emporschlagender Flämmchen kann die Temperatur leicht bis auf 300° gebracht und mittels Regulator auf 1—2° konstant erhalten werden. Die herausziehbaren und durch Verschraubungen festgehaltenen Rohre sind aus

[1] *B.* 36. 3958.

Mannesmannrohr gefertigt. Die Glasrohre werden in ihnen während des Schüttelns von Spiralen aus Stahldraht von beiden Seiten her festgehalten. Der gesamte Apparat ist von MUENCKE Berlin zu beziehen.

Auch diese Einrichtung ermöglicht noch nicht das Beobachten des Inhalts der Röhren während des Erhitzens, die sicher sehr angenehm wäre, auf die man aber in den meisten Fällen verzichtet.

Man kann jedoch auch dieses jetzt wenn es nötig ist, in folgender Art nach JUNGHAHN[1] erreichen, wobei der von KÄHLER und MARTINI, Berlin, beziehbare Ofen aber nur zum jeweiligen Erhitzen eines Rohres bestimmt ist. Das innere starkwandige Kupferrohr, welches zur Aufnahme des gläsernen Einschlußrohrs dient, ist durch Schrauben mit der Vorder- und Rückwand des Ofens fest verbunden. Das rechte, hintere Ende des Kupferrohrs ist mit einem starken Bajonettverschluß versehen. Das zugeschmolzene Einschlußrohr, welches einen äußeren Durchmesser von 18—19 mm, bei etwa 40 cm Länge hat, wird in die in der oberen Zeichnung abgebildete Handhabe, welche mit

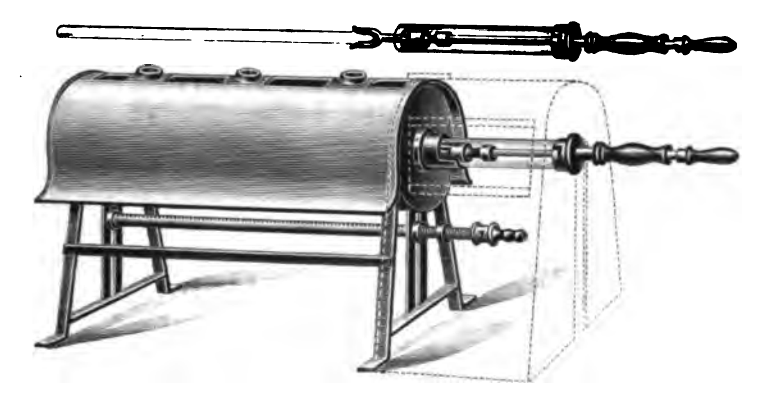


Fig. 69. Explosionsofen zum Beobachten heißer Einschlußröhren nach JUNGHAHN.

einer federartigen Metallklemme versehen ist, gesteckt, in das Kupferrohr eingeführt und mittels des Bajonettverschlusses im Ofen festgehalten. Durch einen hölzernen Handgriff kann nun das Einschlußrohr in jedem beliebigen Momente behufs Beobachtung des Inhalts aus dem hinteren Teile des Kupferrohres auf eine Länge von 15—18 cm herausgezogen werden. Um der Handhabe bei dem Hin- und Herschieben eine sichere Führung zu bieten, ist an der hinteren Wand des Ofens ein dickwandiges Glasrohr als Verlängerung des Kupferrohres angebracht. Es bedarf nur einer geringen Drehung der Handhabe, um den Bajonettverschluß zu öffnen oder zu schließen. Sollte das Rohr zufällig einmal springen, während es im Kupferrohre liegt, so ist Gefahr völlig ausgeschlossen, da die Explosion genau, wie in jedem anderen Explosionsofen erfolgt. Da es jedoch auch denkbar wäre, daß das Rohr gerade in dem Augenblicke explodiert, wo es zum Zwecke der Beobachtung herausgezogen wird, so ist noch eine Sicherheitsvorrichtung für den Beobachter erforderlich. Dieselbe besteht aus dem in der Abbildung punktiert

[1] *Ch. Z.* 1902. 1176.

gezeichneten Schutzkasten aus starkem Eisenblech, welcher den hinteren Teil des Ofens umgibt und nur einen schmalen Schlitz für die Handhabe, sowie zwei kleine seitliche Fenster enthält, welche durch sehr dickwandige Glasscheiben verschlossen sind. Um im Inneren des Schutzkastens eine für die Beobachtung günstige Beleuchtung zu schaffen, ist ein kleiner Schnittbrenner in entsprechender Höhe dicht hinter dem äußeren Glasrohr aufgestellt. Der Ofen wird nicht horizontal, sondern in schräger Lage montiert, damit sich der Inhalt des Einschlußrohrs in der unteren Hälfte ansammeln kann.

Der Ofen enthält auch noch eine einfache und bequeme Einrichtung zum gefahrlosen Öffnen des Rohrs im Ofen selbst. Das Herausnehmen eines unter Druck stehenden Schießrohrs aus einem Ofen ist immer mit einer gewissen Gefahr verknüpft. Diese Gefahr wird nun durch folgende Einrichtung beseitigt: In dem hohlen Metallkern der Handhabe befindet sich noch ein kräftiger Eisendraht, welcher mit einem kleineren Griffe versehen ist. Mit Hilfe dieses Stabes kann man nach Beendigung der Reaktion leicht das Einschlußrohr aus der Klemme so weit hinausschieben, daß die Spitze aus dem vorderen Teile des Kupferrohrs herausragt und mittels einer Flamme gefahrlos geöffnet werden kann.

Der neue Schießofen leistete ihm namentlich bei einer Arbeit über die *a-m*-Xylidin-5-sulfosäure[1] vorzügliche Dienste, so für die Aufspaltung der Sulfosäure mit Salzsäure bei 150—155°, wie auch für die Herstellung der Oxäthylverbindung durch Erhitzen der Diazoverbindung mit absolutem Alkohol usw. In letzterem Falle konnte er genau beobachten, wie bei 120—125° unter Entwicklung von Glasblasen (Stickstoff) die Diazoverbindung im Verlaufe von 15 Minuten völlig in Lösung ging; nur unter diesen Bedingungen ließ sich die Oxäthylverbindung in glatter Reaktion erzeugen, während längeres oder höheres Erhitzen bereits zu einer Spaltung führte.

Arbeiten mit Chlor, Jodwasserstoff und Ammoniak im Einschlußrohr nebst Arbeitsergebnissen mit letzterem.

Eine Aufgabe, vor die man sich öfter gestellt sieht, ist die, Chlor und Ammoniak in Einschlußröhren zu entwickeln.

Für die Entwicklung von Chlor verfährt man folgenderweise: Man übergießt die Substanz im Einschlußrohr mit Salzsäure und bringt darüber einen Bausch aus Glaswolle. Auf diesen kommen Kaliumbichromat, Kaliumchlorat oder Braunstein.[2] Nach dem Zuschmelzen des Rohrs und Einlegen desselben in den Explosionsofen beginnt alsdann die Chlorentwicklung. Nimmt man eine abgewogene Menge von Kaliumbichromat, so kann man das Chlor leicht in molekularer Menge zur Einwirkung bringen. Weniger gut nimmt man Kaliumchlorat aus dem Grunde, den wir im Abschnitt Chlorieren beim Kaliumchlorat kennen lernen.

Lagermarck[3] sah sich zur Erzielung einer guten Ausbeute an Äthylidenbromojodid gezwungen, trocknes Jodwasserstoffgas im Einschlußrohr auf Vinylbromid wirken zu lassen. Er gab dazu eine abgewogene Menge Jodphosphor

---

[1] *B.* 35. 3747. — [2] *Ann.* 255. 370. — [3] *B.* 7. 912.

PJ_3 in ein Einschlußrohr sowie eine Kugel mit Wasser, dessen Menge genau zur Zersetzung des Jodphosphors ausreichte. Nach Beschickung der Röhre und Zuschmelzen kam sie in eine Kältemischung. Jetzt sprengte das Wasser die Kugel, und nach dem Herausnehmen aus der Kältemischung setzte sich das schmelzende Eis mit dem PJ_3 zu trocknem Jodwasserstoff und phosphoriger Säure um.

$$PJ_3 + 3H_2O = 3HJ + PO_3H_3$$

(siehe weiteres beim Aethylidenbromojodid im Abschnitt „Gemischt halogenierte Verbindungen.")

Weit größeres Interesse bietet seit etwa 25 Jahren die Entwicklung des Ammoniaks in Einschlußröhren. Bis um das Jahr 1880 hat man angenommen, daß es sich mit Hydroxylgruppen weder der aliphatischen noch der aromatischen Reihe selbst unter Druck umsetzt. Weder liefert Methylalkohol $CH_3.OH$ mit ihm Methylamin $CH_3.NH_2$, noch Phenol $C_6H_5.OH$ mit ihm Anilin $C_6H_5.NH_2$. Um jene Zeit fand man, daß sich das Verhältnis aber ändert, sobald Phenol seinerseits substituiert oder in der hydroxylierten Substanz ein mehrfacher Benzolkern vorhanden ist. In solchen Fällen reagiert Ammoniak leicht mit der Hydroxylgruppe, und so ist die Darstellung des β-Naphtylamins $C_{10}H_7.NH_2$ aus β-Naphtol $C_{10}H_7.OH$ die, daß man dieses mit Ammoniak auf etwa 160° erhitzt (s. die Ausführung des Verfahrens weiterhin).

[Naphthalinring mit OH] $+ NH_3 +$ [Naphthalinring mit NH_2] $= H_2O$

Um **Ammoniak** ins Rohr eintragen zu können, läßt man es vorher von Chlorzink, Bromzink oder Chlorcalcium absorbieren. Das zur Darstellung dieser Verbindungen nötige gasförmige Ammoniak entwickelt man, wie überhaupt alles gasförmige Ammoniak im Laboratorium nach NEUMANN[1] am besten so, daß man Ammoniakflüssigkeit auf festes Kaliumhydroxyd tropfen läßt. 200 g von ihr entwickeln 10 Stunden lang einen ganz kräftigen Strom desselben. Diese Art der Gaserzeugung ist nicht kostspielig, weil die nach Entwicklung des Gases restierende Lauge durch Erwärmen von dem in ihr gelösten Ammoniakgas befreit und dann als wässerige Kalilauge benutzt werden kann. Es sei noch besonders darauf aufmerksam gemacht, daß man namentlich anfangs die Ammoniakflüssigkeit sehr langsam zufließen lassen muß.

Leitet man trockenes Ammoniakgas über wasserfreies Chlorcalcium, selbst im kompakten Zustande, so nimmt ersteres, wie BENZ[2] mitteilt, unter starker Wärmeentwicklung von letzterem reichlich auf und zerfällt in ein weißes Pulver. Bei Anwendung von gepulvertem Chlorcalcium war die Absorption nach 12 Stunden nur noch gering, und das Präparat enthielt 47% Ammoniak.

Chlorzinkammoniak[3] erhält man nach MERZ und MÜLLER, indem man durch in einer Retorte geschmolzenes Chlorzink ganz trockenes Ammoniakgas leitet, welches unter Temperaturerhöhung rasch absorbiert wird. Nach eingetretener Sättigung läßt man im Gasstrom erkalten. So dargestellt, bildet

[1] *J. pr. Ch.* 2. 37. 343. — [2] *B.* 16. 8. — [3] *B* 19. 2902.

es eine durchsichtige, feste, an der Luft nicht zerfließliche Masse von der Zusammensetzung $ZnCl_2(NH_3)_2$. Ein Zusatz von Salmiak ist vorteilhaft, weil er der Bildung von Zinkoxychlorid bei etwaiger teilweiser Zersetzung des normalen Chlorids entgegenwirken muß. Bromzinkammoniak wird in derselben Art dargestellt, nur ist es hygroskopisch. Seine Zusammensetzung ist ganz entsprechend $ZnBr_2(NH_3)_2$.

Über die Höhe der Temperatur und die Zeitdauer des Erhitzens, welche bei Benutzung dieser Präparate anzuwenden sind, unterrichten uns folgende Mitteilungen:

Ein Gemisch von 1 Teil Xylenol $C_6H_3\begin{cases}CH_3\\CH_3\\OH\end{cases}$, 3 Teilen Bromzinkammoniak und 1 Teil Bromammonium liefert, durch 40 Stunden auf 340° erhitzt, Xylidin[1] $C_6H_3\begin{cases}CH_3\\CH_3\\NH_2\end{cases}$, in einer Ausbeute von etwa 25%, und SEYEWITZ[2] konnte durch dreistündiges Erhitzen von Resorcin $C_6H_4(OH)_2$ mit 4 Teilen Chlorcalciumammoniak im Einschlußrohr auf 300° 60% desselben in Metaphenylendiamin $C_6H_4(NH_2)_2$ überführen, wovon jedoch die gleich zu erwähnenden Ergebnisse des technischen Verfahrens etwas abweichen.

JACCHIA[3] erhitzte 2,6-Dioxynaphtalin mit fein zerriebenem Chlorcalciumammoniak 7 Stunden im Einschlußrohr auf 270°. Beim Eintragen der hart zusammengebackenen Masse in heißes Wasser ging das Chlorcalcium in Lösung, während die Hauptmenge des schwerlöslichen Diaminonaphtalins zurückblieb.

$$HO\text{-}C_{10}H_6\text{-}OH + 2NH_3 = NH_2\text{-}C_{10}H_6\text{-}NH_2 + 2H_2O$$

Als BENZ[4] β-Naphtol mit der doppelten bis vierfachen Gewichtsmenge an Chlorcalciumammoniak 2 Stunden auf 200° erhitzte, entstanden 25—26% vom Gewicht des ersteren an Naphtylamin, nach 8 Stunden 45%, nach 32 Stunden 70%. Erhitzte er auf 240—250°, so belief sich die Ausbeute nach 8 Stunden auf 55%. Ihren Höhepunkt mit 80% vom Gewicht des angewandten Naphtols erreichte dieselbe, als er 1 Teil Naphtol mit 4 Teilen Chlorcalciumammoniak zuerst 2 Stunden auf 230—250° und dann 6 Stunden auf 270—280° erhitzte.

Wie sich ein derartiges Verfahren technisch ausgestaltet, ersehen wir aus folgendem. Dort werden 10 kg β-Naphtol,[5] 4 kg Ätznatron und 4 kg Chlorammonium 60—70 Stunden auf 160—170° erhitzt. Dann ist etwa die Hälfte des β-Naphtols umgewandelt, worauf man die Operation unterbricht. Das unangegriffene Naphtol mit seinen sauren Eigenschaften bringt man jetzt mit Natronlauge in Lösung, während man dem Rückstand das Naphtylamin als Base durch Salzsäure entzieht. Ersetzt man in diesem Verfahren das Ammoniak durch substituierte Ammoniake, z. B. durch Phenylamin also durch Anilin $NH_2.C_6H_5$, so erhält man, wenn man in diesem Falle 6 kg β-Naphtol

[1] *B.* 20. 1039. — [2] *Cr.* 109. 816. — [3] *Ann.* 323. 132. — [4] *B.* 16. 10.
[5] *D. R.-P.* 14612.

mit 5 kg salzsaurem Anilin 7—9 Stunden auf 170—190° erhitzt, nach welcher Zeit keine weitere Wasser- und Salzsäureabspaltung mehr eintritt, β-Phenylnaphtylamin

$$C_{10}H_7.OH + NH_2.C_6H_5 = C_{10}H_7.NH.C_6H_5 + H_2O.$$

Während Phenol, also Monooxybenzol mit Ammoniak, nicht zum Reagieren zu bringen ist, reagieren Resorcin also Dioxybenzol, und ebenso Phloroglucin[1] also Trioxybenzol mit ihm, aber sie reagieren nicht immer mit allen Hydroxylgruppen. Verfährt man technisch so, daß man 10 kg Resorcin[2] mit 6 kg Salmiak und 30 kg wässerigem Ammoniak von 10% 12 Stunden auf 200° erhitzt, so erhält man m-Aminophenol $C_6H_4{<}^{OH}_{NH_2}$. Um es aus der Flüssigkeit zu isolieren, säuert man an, schüttelt hierauf unverändertes Resorcin mit Äther aus, stumpft die Säure mit Soda ab und dampft stark ein, bis das m-Aminophenol sich beim Erkalten ausscheidet. Substituierte Ammoniake führen auch hier zu substituierten m-Aminophenolen.

Auch auf Nitrogruppen kann Ammoniak im Einschlußrohr und unter entsprechenden Bedingungen sehr merkwürdig einwirken. Wahrscheinlich müssen aber mehrere Nitrogruppen oder sonstige Substituenten am gleichen Ring sitzen, die dann die eine von diesen Gruppen beweglicher machen. Wir kommen hier zum ersten Male auf diesen Punkt von allergrößter Wichtigkeit, der im zweiten Teile des Buches sich noch oft genug geltend machen wird, nämlich auf den Einfluß mehrerer Gruppen an einem Ringe in bezug auf ihre gegenseitige gesteigerte Umsetzungsfähigkeit.

LAUBENHEIMER[3] hat beobachtet, daß sich die Umsetzung einer mit Ammoniak gesättigten Lösung von Dinitrochlorbenzol nach viertägigem Stehen in folgender Weise vollzieht:

$$C_6H_3Cl{<}^{NO_2}_{NO_2} + 2\,NH_3 = C_6H_3Cl{<}^{NH_2}_{NO_2} + NH_4NO_2.$$

Dem ist hinzuzufügen, daß schon vorher KLEMM[4] konstatierte, daß, wenn man Dinitrochlorbenzol mit starkem Ammoniak im Einschlußrohr auf 120° erhitzt, nicht eine Nitrogruppe, sondern das Chloratom durch den Amidrest ersetzt wird

$$C_6H_3(NO_2)_2Cl + 2NH_3 = C_6H_3(NO_2)_2NH_2 + NH_4Cl.$$

Unter entsprechenden Bedingungen können derartige Reaktionen auch quantitativ verlaufen. So fand LOBRY DE BRUYN,[5] daß, wenn man o-Dinitrobenzol mit methylalkoholischem Ammoniak 8 Stunden im Einschlußrohr auf 100° erhitzt, man quantitativ o-Nitranilin erhält.

$$C_6H_4(NO_2)(NO_2) + 2\,NH_3 = C_6H_4(NO_2)(NH_2) + NH_4NO_2.$$

[1] *M. Ch.* 14.4 19. — [2] *D. R.-P.* 49060. — [3] *B.* 9. 1826. — [4] *J. pr. Ch.* 2. 1. 170.
[5] *B.* 26. 267.

Er gibt im Jahre 1893 noch an, daß dieses die beste Darstellungsweise des o-Nitranilins sei, die natürlich durch die Notwendigkeit des Einschlußrohrs eine recht unbequeme ist. Wir werden später im Abschnitt Nitrieren sehen, wie kurze Zeit danach die Technik die Aufgabe der Darstellung des o-Nitranilins in weit bequemerer Weise löste, wobei sie sich zu nutze machte, daß man bei ringförmigen Körpern eine Sulfogruppe durch einfaches Kochen mit Schwefelsäure oder Salzsäure wieder abspalten kann, also hierzu keine Einschlußröhren braucht. Auf derartige Abspaltungen der Sulfogruppe kommen wir auch noch in diesem Abschnitt zurück.

Vom Verhalten des Dinitrochlorbenzols gegenüber Ammoniak im Einschlußrohr haben wir soeben gehört. Sehr interessant ist in gleicher Beziehung das des Nitrochlorbenzols, das erst ganz neuerdings genau erforscht ist. Man kommt nämlich zu p-Nitranilin **in quantitativer Ausbeute**, wenn reines p-Nitrochlorbenzol[1] mit einem Überschuß von Ammoniak auf höhere Temperatur erhitzt wird, wie im Jahre 1904 bekannt wurde. Dabei haben Engelhard und Latschinoff[2] im Jahre 1870 angegeben, daß diese Umsetzung bei 130° ganz unvollkommen verläuft. Die für den quantitativen Verlauf nötigen, von jenen nicht durchforschten Voraussetzungen sind folgende. Das p-Nitrochlorbenzol muß rein sein. Auch das Ammoniak muß frei von organischen Basen speziell Pyridin sein, da das letztere die Bildung schwer zu entfernender brauner Nebenprodukte veranlaßt. (Viele Metalle wie Eisen, Blei, Kupfer üben hier einen ähnlichen Einfluß aus. Metallautoklaven sind daher ohne entsprechenden Emailleschutz unbrauchbar.) Ferner muß ein großer Überschuß von Ammoniak angewendet und die Temperatur auf 165—170° gesteigert werden. Auch beschleunigt Zusatz von Alkohol, der die Löslichkeit des p-Nitrochlorbenzols erhöht, die Umsetzung. Erhitzt man z. B. 157,3 Teile p-Nitrochlorbenzol mit einer 18 Mol. entsprechenden Menge wässerigem 30 prozentigem reinem Ammoniak 18 Stunden auf 165 bis 170° unter Druck, und filtriert nach dem Erkalten, so beträgt die Ausbeute an p-Nitranilin 98 % der Theorie. Es zeigt sogleich den richtigen Schmelzpunkt.

Da Methylalkohol bei 0° 41,5 % bei 28° 17,4 %, Aethylalkohol bei den gleichen Temperaturen 24,5 % bezw. 10,1 % Ammoniakgas löst, kommt wohl namentlich die erstere Lösung für Arbeiten im Einschlußrohr ebenfalls ernstlich in Betracht. Wasser nimmt bei 0° 52,5 %, bei 15° 35 % Ammoniakgas auf.

Über die Addition von Ammoniak an ungesättigte Verbindungen hören wir näheres weiterhin bei der Besprechung des Arbeitens in eisernen Einschlußröhren.

Arbeiten mit verflüssigten Gasen im Einschlußrohr.

Weit häufiger als noch vor wenigen Jahren werden gegenwärtig verflüssigte Gase bei chemischen Arbeiten benutzt. Dazu haben wohl hauptsächlich zwei Umstände beigetragen; erstens die leichte Darstellung der

[1] *D. R.-P.* 148749. — [2] *Z. Ch.* 1870. 234.

flüssigen Luft, des vorzüglichsten und verhältnismäßig wohlfeilen Kühlmittels, und zweitens die allgemeine Verbreitung der WEINHOLDschen Gefäße, welche die Verluste durch äußere Wärme auf ein Minimum herabsetzen. Neben den seit langer Zeit auch technisch schon verwendeten verflüssigten Gasen, wie schwefliger Säure, Ammoniak und Chlor, beginnen wasserfreie flüssige Halogenwasserstoffsäuren, Schwefelwasserstoff, Phosphor-, Arsenwasserstoff u. a. eine wichtige Rolle zu spielen. Auch in der organischen Chemie lassen sich mit ihrer Hilfe neue Effekte erzielen, wie z. B. E. FISCHER in seinen Arbeiten gezeigt hat. Seine Arbeitsweise mit verflüssigtem Chlorwasserstoff soll sich an die allgemeinen Mitteilungen von STOCK und B. HOFFMANN anschließen, weil sie dieselben nach manchen Richtungen vervollständigt.

Die letzteren beiden Forscher[1] haben, nachdem sie seit Jahren fast ununterbrochen mit verflüssigten Gasen gearbeitet hatten, ihre dabei gesammelten Erfahrungen im Jahre 1903 veröffentlicht, wobei andere Arbeiten auf diesem Gebiete z. B. von MOISSAN[2] die entsprechende Berücksichtigung gefunden haben.

Ihre Versuche erstreckten sich größtenteils auf verflüssigtes Ammoniak, lassen sich aber ohne Schwierigkeit mutatis mutandis auch für andere Gase verwerten.

Sie bedienten sich entweder gewöhnlichen Biegerohrs oder sogenannten „doppeltgekühlten" leicht schmelzbaren Glases. Angegriffen werden beide Sorten durch die genannten wasserfreien Gase fast gar nicht, und auch hohen Drucken halten sie gut stand, sobald man bei ihrer Auswahl mit einiger Vorsicht verfährt. Man verwerfe Stücke mit Blasen im Glas oder mit Schrammen auf der Oberfläche. In Anbetracht des hohen Druckes, um den es sich meist handelt, verwende man auf das Zuschmelzen und Kühlen besondere Sorgfalt; Boden und Kapillare seien vollständig gleichmäßig in der Stärke, am zweckmäßigsten nicht dicker als die übrige Röhre.

Die Wandstärke der Röhren soll man so gering als möglich wählen, weil dadurch die Gefahr des Springens beim Abkühlen bedeutend vermindert ist. Röhren von 1,2 mm Wandstärke und 10 mm lichter Weite hielten flüssigem Ammoniak bei 100° (etwa 60 Atmosphären Druck) stets stand. Bei größerer innerer Weite — bis 20 mm — vergrößere man die Wandstärke auf 2 mm. Hat man bedeutendere Substanzmengen zu verarbeiten, so verlängere man die Röhren; über 20 mm lichter Weite hinauszugehen, empfiehlt sich nur dann, wenn die Röhren nicht erhitzt werden sollen.

Zur Kondensation der Gase bedienen sie sich als Kühlmittel eines mit flüssiger Luft gekühlten Alkoholbades. Als Gefäß dient ein WEINHOLDscher Zylinder, dessen Rand durch eine Gummikappe vor Berührung mit flüssiger Luft und Springen geschützt ist. Die Luft wird aus der Flasche mittels Gummiballons übergedrückt. Das zu kondensierende Gas wird durch ein langes, an seinem unteren, bis auf den Boden des Rohrs reichenden Ende kapillar ausgezogenes Rohr zugeleitet. Die Verflüssigung erfolgt am vollständigsten, wenn es in bereits kondensiertes Gas eintaucht. Nachfüllen flüssiger Luft in das Alkoholbad ist bei raschem Gasstrom ungefähr alle Stunde erforderlich. Ist man genötigt, die Verflüssigung — etwa über Nacht — zu unterbrechen, so bringe man den Alkohol durch eine größere

---

[1] *B.* 36. 895. — [2] *Cr.* 133. 767.

Menge flüssiger Luft zum Gefrieren, überschichte ihn mit flüssiger Luft und verstopfe die obere Öffnung des WEINHOLD-Zylinders um das Rohr herum mit Watte. So hält sich verflüssigtes Ammoniak über 24 Stunden. Das Zuschmelzen des gefüllten Rohres gelingt ohne Schwierigkeit, wenn man, während man mit der linken Hand das Rohr samt dem WEINHOLDschen Gefäße hält, mit der rechten die Kapillare auszieht.

Ist der Inhalt des Rohrs nicht einheitlich, so empfiehlt es sich meist, dasselbe zu schütteln. Häufig leisten dabei Glasperlen und Schrotkugeln, die man hineingibt, gute Dienste.

Sind die Wände eines erhitzt gewesenen Rohrs nach dem Erkalten mit Substanz bedeckt, die man lieber innerhalb des verflüssigten Gases sähe, so gießt man, wenn das letztere die erstere löst, etwas Äther auf den oberen Teil des aufrecht gestellten Rohrs. Derselbe bewirkt durch seine Verdunstungskälte, daß etwas von der Flüssigkeit hinaufdesdilliert und die Wandungen abspült. Ist die an den Wänden festsitzende Substanz aber unlöslich, so kann man sich oft dadurch helfen, daß man das Rohr in flüssige Luft taucht; die Temperaturerniedrigung veranlaßt meist Abspringen der Substanzkrusten von den Rohrwandungen.

Vor dem Öffnen wird der Rohrinhalt in flüssiger Luft zum Erstarren gebracht. Das Verdampfen des verflüssigten Gases aus dem geöffneten Rohr, welches manchmal zu stürmisch erfolgt, läßt sich dadurch verlangsamen, daß man das Rohr in einen leeren weiteren Reagenzzylinder stellt. Den letzteren ersetzt man durch ein WEINHOLDsches Gefäß, falls man ganz langsame Verdunstung — etwa zur Erzielung von Kristallen — wünscht.

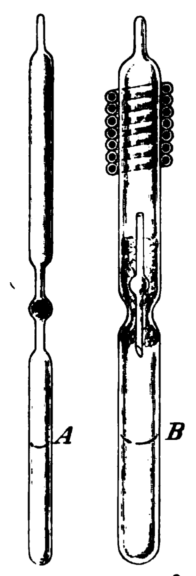


Fig. 70. Einschlußröhren zum Arbeiten mit flüssigen Gasen nach STOCK und B. HOFFMANN.

In vielen Fällen, wenn es sich z. B. um Isolierung oder Reinigung im Rohr abgeschiedener Kristalle handelt, reichen die einfachen Einschlußrohre, von welchen bisher die Rede war, nicht aus. Dann bedient man sich mit Vorteil der Filtrierröhren von beistehender Form *A* (Fig. 70). Die mittlere Erweiterung, in welche getrocknete Watte als Filtiermittel kommt, wird möglichst klein gewählt und die beiden Verengungen an beiden Seiten werden zu kurzen Hälsen verlängert, welche nach dem Öffnen Überziehen von Gummischläuchen erlauben. Diese Filtrierröhren gestatten die mannigfaltigste Anwendung und leisten vorzügliche Dienste. Man kann in ihnen beliebig von einer Seite zur anderen filtrieren, einen abgeschiedenen festen Körper isolieren und ihn auswaschen, indem man das untere Ende mit der Lösung in warmes Wasser taucht und das obere mit einer Kühlbleischlange, einer in einem weiteren Zylinder befindlichen Kältemischung oder ähnlichem kalt hält. Dadurch destilliert reines Lösungsmittel durch die Watte hindurch, wäscht die feste Substanz aus und wird durch Kühlen der unteren Hälfte wieder nach unten gesaugt. Das Verfahren läßt sich beliebig oft wiederholen und kann auch dazu dienen, in dem verflüssigten Gase schwer lösliche Körper durch Umkristallisieren zu reinigen. Dieselben fallen bei Wiederholung des Destillierens und Absaugens im unteren Teile aus.

Will man in den Filtrierröhren einen festen Körper mit dem verflüssigten Gase in Reaktion treten lassen, so bieten sich dazu folgende vier Möglichkeiten:

Man kann erstens die Substanz vor der Verflüssigung in das Rohr bringen; sie zweitens in das verflüssigte Gas eintragen; drittens auf das gefrorene Gas oder viertens endlich in den oberen Raum auf die Watte schütten.

Das erste Verfahren ist häufig deshalb nicht empfehlenswert, weil beim Verflüssigen des Gases über der Substanz dieselbe sich am Boden so festsetzt und zusammenbackt, daß die Reaktion unvollständig bleibt.

Die zweite Methode bietet den Vorteil, daß man bei offenem Rohr den Verlauf einer Reaktion zwischen Schmelz- und Siedepunkt des betreffenden Gases verfolgen und etwa entwickelte Gase vor dem Zuschmelzen entweichen lassen kann. Sie wird aber schwierig oder ganz unbrauchbar bei Substanzen, die beim Einfüllen bereits mit den Dämpfen des verflüssigten Gases so reagieren, daß sie die Hälse des Rohrs verstopfen.

Am häufigsten wird man nach 3 verfahren, außer wenn die eintretende Reaktion zu heftig und mit starkem Erhitzen verbunden ist.

Dann läßt man die Substanz zunächst längere Zeit mit den Dämpfen des Gases in Berührung, was bei Anwendung des vierten Verfahrens erzielt wird.

Will man einen Körper gelöst auf einen zweiten einwirken lassen, so verfährt man mit dem einen nach 1 bis 3, mit dem anderen nach 4 und läßt nach dem Zuschmelzen des ersteren Lösung durch Umkehren des Rohrs zum zweiten fließen oder löst durch Hinaufdestillieren des Lösungsmittels den zweiten in der oben beschriebenen Weise auf.

Schließlich sei noch eine Abänderung der Filtrierröhren (siehe Form *B* Fig. 70) beschrieben, die ununterbrochenes Auswaschen oder Extrahieren, gleichsam ein Auskochen mit dem verflüssigten Gase am Rückflußkühler, gestattet. Hier wird im unteren Teile das Lösungsmittel durch Eintauchen in warmes Wasser oder mittels einer Wärmbleischlange zum Sieden gebracht. Seine Dämpfe gehen durch das innere, etwa 4 mm weite, unten abgeschrägte Glasrohr in den oberen Teil, werden dort an der durch eine Bleischlange gekühlten Rohrwandung kondensiert, durchfließen die zu extrahierende Substanz und die darunter befindliche Filtrierwatte, um wieder in den unteren Rohrteil zurückzukehren. Die Filtrierwatte ruht auf einer schwachen Einschnürung des äußeren Rohrs und wird durch eine kleine Erweiterung des inneren festgehalten.

Alle beschriebenen Manipulationen wurden hinter mindestens 7 mm starken Glasscheiben von 60 cm Breite und 90 cm Höhe unter dem Abzuge ausgeführt. Starke Lederhandschuhe mit Stulpen gewährten den Händen selbst dann hinreichenden Schutz, wenn ein gerade in der Hand gehaltenes Rohr explodierte. Man vermeide es beim Halten eines gefüllten Rohrs mit der Hand über die Spitze zu kommen, weil diese bei einer Explosion die größte Durchschlagskraft zu haben und das gefährlichste Sprengstück zu sein pflegt. Ist man genötigt, ein mit einem verflüssigten Gase gefülltes Rohr hinter der schützenden Scheibe hervorzuholen, so versäume man niemals, Schutzbrille und Drahtmaske anzulegen.

E. FISCHER und ARMSTRONG[1] arbeiten mit durch Kälte verflüssigtem Chlorwasserstoffgas folgender Art. Das mit dieser Flüssigkeit zu behandelnde Material wird in ein gläsernes Einschlußrohr eingefüllt und der obere Teil des Rohrs vor der Gebläselampe zur Erleichterung des späteren Abschmelzens stark verengt. Zu beachten ist, daß dabei Wasserdampf aus der Gebläseflamme nicht in das Rohr eintreten darf. Nachdem das Rohr in flüssige Luft eingestellt ist, leitet man durch den engen Hals mit Hilfe eines langen und nicht zu engen Kapillarrohrs einen ziemlich starken Strom von mit konzentrierter Schwefelsäure getrocknetem Chlorwasserstoff. Ist die Kapillare zu eng oder geht sie zu tief herab, so verstopft sie sich leicht durch Gefrieren des Gases. Die Salzsäure wird bei der niedrigen Temperatur sofort fest und lagert sich an den kalten Wänden des Rohrs an. Wenn man aber dafür sorgt, daß zunächst nur der untere Teil des Rohrs von flüssiger Luft umgeben ist, so läßt sich die Menge der Salzsäure ziemlich genau schätzen. Wenn man sie für genügend erachtet, entfernt man die Kapillare und schmilzt das Rohr an der verengten Stelle mit der Stichflamme ab. Es wird jetzt bei gewöhnlicher Temperatur z. B. 15—20 Stdn. aufgehoben, dann wieder in flüssiger Luft abgekühlt und nach dem Öffnen der Spitze an einem ruhigen Orte frei hingestellt. Beim Öffnen können bei schlechter Qualität des Glases durch Springen der Röhren Explosionen entstehen, wobei das die flüssige Luft enthaltende DEWARsche Gefäß natürlich auch unter heftigem Knall zertrümmert wird.

Nach SLIMMER[2] können auch gute Röhren durch das direkte Eintauchen in die flüssige Luft infolge zu plötzlicher Abkühlung Schaden erleiden. Er empfiehlt deshalb das Einschlußrohr zunächst in ein weites, leeres Reagenzrohr einzustellen und dann in die flüssige Luft einzuführen. Das äußere Rohr wirkt dabei als Schutzmantel, und die Kühlung des Einschlußrohrs findet so allmählich statt, daß die Gefahr des Springens ausgeschlossen ist. Trotzdem ist es wohl durchaus ratsam, daß auch hier der Experimentator starke Lederhandschuhe anzieht und den Kopf durch einen eisernen Fechtkorb, sowie die Augen noch durch eine Brille schützt. Durch die äußere Luft erwärmt sich der Rohrinhalt so allmählich, daß die Verdunstung des Chlorwasserstoffs unter ruhigem Kochen stattfindet. Jede stärkere Erwärmung durch Wasser oder Anfassen ist zu vermeiden, weil sie starkes Schäumen zur Folge hat.

Umgehen des Gebrauchs der Einschlußröhren.

(Abspalten von Sulfogruppen im offenen Gefäß.)

Das Bestreben, Arbeiten mit Einschlußröhren zu vermeiden, wird wegen der großen Unbequemlichkeiten, mit denen letzteres verbunden ist, stets vorherrschen. Daher ist es gewiß erfreulich, wenn es hinsichtlich mancher Gruppenreaktionen zum Ziele führt. So wurde ganz mit Unrecht angenommen, daß die Abspaltung der Sulfogruppe mittels Salz- oder Schwefelsäure bei jenen aromatischen Sulfosäuren, die sich überhaupt für diese Reaktion eignen, nur vermittelst Erhitzen mit Salzsäure im Einschlußrohr möglich sei. Weil das

[1] *B.* 34. 2890. — [2] *B.* 35. 835.

Interesse an dieser Reaktion ein häufig wiederkehrendes ist, und sich an anderen Stellen des Buches zu ihrer Besprechung keine Gelegenheit bietet, sei sie hier zusammenhängend erörtert.

Die älteste Beobachtung, die darauf hinwies, daß das Einschlußrohr hier nicht nötig ist, wurde viele Jahre nicht in diesem Sinne verstanden. Denn SCHMITT und GLUTZ[1] haben schon 1869 die Abspaltung einer Sulfogruppe durch Salzsäure beim Kochen im offenen Gefäß bekannt gegeben. Sie fanden nämlich, daß man, wenn man in eine Lösung von nitrophenolsulfosaurem Natrium Chlorgas einleitet, Nitrochlorphenol erhält.

$$C_6H_3\begin{cases}NO_2\\OH\\SO_3H\end{cases} \text{ liefert } C_6H_3\begin{cases}NO_2\\OH\\Cl\end{cases}.$$

Hier hatte also die sich durch den Prozeß des Chloreinleitens bildende Salzsäure zur Abspaltung der Sulfosäure genügt. Daran möge sich folgende Mitteilung reihen. Bei der Herstellung des Saccharins aus o-Toluolsulfochlorid wird als lästiges Nebenprodukt p-Toluolsulfochlorid gewonnen. Dieses letztere geht leicht in o-Chlor-p-toluolsulfochlorid[2] über, wenn man 85 Teile von ihm unter Rühren einschmilzt, mit 2 Teilen Antimontrichlorid versetzt, und bei 70—80° so lange trocknes Chlor[3] einleitet, bis die Gewichtszunahme 15,5 Teile beträgt. Kocht man dieses Säurechlorid mit 80 prozentiger Schwefelsäure,

$$C_6H_3(CH_3)(Cl)(SO_2Cl) + 2H_2O = C_6H_3(CH_3)(Cl)(H) + H_2SO_4 + HCl$$

so geht es unter Verwandlung der Gruppe SO_2Cl in SO_3H und Abspaltung dieser Sulfogruppe im offenen Gefäß in o-Chlortoluol über. Man kommt somit auf diesem Wege von einem lästigen Nebenprodukt zu einem wertvollen Ausgangsmaterial vieler anderer Verbindungen. Erst sehr allmählich häuften sich entsprechende Beobachtungen, die diese Reaktion der Abspaltung der Sulfogruppe mit Salzsäure im offenen Gefäße zu einer im Laboratorium und in der Technik nunmehr so oft angewandten Methode gemacht haben.

So fand TURNER,[4] daß, wenn man eine Lösung von Orthonitranilinsulfosäure mit dem dreifachen Gewichte einer Schwefelsäure von 67—68 $^0/_0$ nach eingetretener Lösung noch eine halbe Stunde lang kocht, hernach aus dieser infolge Abspaltung der Sulfogruppe Orthonitroanilin in befriedigender Ausbeute erhalten wird. Das weitere über diese endgültige Lösung der Aufgabe, Orthonitranilin in bequemer Weise über die zugehörige Sulfosäure hinweg herzustellen, finden wir im Abschnitt „Nitrieren".

Wie FRIEDLÄNDER[5] gefunden hat, gibt es aber noch einen ganz anderen Weg zur Abspaltung dieser Sulfogruppen im offenen Gefäß, nämlich die Behandlung der Sulfosäuren mit Natriumamalgam. Er verwendet zur Reduktion 4 prozentiges Amalgam und läßt es auf eine 2—4 prozentige Lösung des betreffen-

[1] *B.* 2. 52; siehe auch *B.* 34. 1350. — [2] *Ann.* 221. 210. — [3] *D. R. P.* 133000.
[4] *B.* 25. 968. — [5] *B.* 26. 3030.

den Derivats in der Kälte einwirken; bei Naphtolsulfosäuren in schwach saurer Flüssigkeit. Bei Naphtylaminsulfosäuren dagegen, die sich in Wasser wenig lösen, muß die Einwirkung in alkalischer Lösung vorgenommen werden und wird zweckmäßig durch gleichzeitiges Einleiten von Kohlensäure oder durch zeitweises Neutralisieren beschleunigt. Die Ausdehnung dieser Reaktion auf eine größere Zahl von Sulfonaphtalinderivaten ergab ihm das Resultat, daß die Sulfogruppe auf diesem Wege mit Leichtigkeit nur dann eliminiert und durch Wasserstoff ersetzt wird, wenn sie sich in der α-Stellung befindet. Die β-Sulfogruppe wird zwar je nach ihrer Stellung bei sehr langer Einwirkung von Natriumamalgam in der Wärme bisweilen ebenfalls eliminiert, doch treten hier häufig Nebenreaktionen auf, indem gleichzeitig anwesende Aminogruppen durch Wasserstoff oder Hydroxyl ersetzt werden.

Gattermann und Schulze[1] fanden gut bei Anwendung des Verfahrens auf eine Aminonaphtolsulfosäure so zu verfahren, daß sie die Säure in neutralem schwefligsaurem Natrium lösten, und die Lösung unter fortwährendem Durchleiten von schwefliger Säure allmählich mit überschüssigem 4 prozentigem Natriumamalgam versetzten.

Jacchia[2] teilt mit, daß man zur Abspaltung der Sulfogruppen aus der 2,6-Diaminonaphtalindisulfosäure nur nötig hat, diese Säure in Wasser zu lösen und in die heiße Lösung festes Natriumamalgam einzutragen. Nach wenigen Minuten scheidet sich das 2,6-Diaminonaphtalin als grünliche Masse ab, die man aus Wasser umkristallisiert. (In der reduzierten Flüssigkeit läßt sich schweflige Säure nachweisen.)

Während andere Mittel auf die Sulfoanthranilsäure $C_6H_3 \cdot NH_2 \cdot COOH \cdot SO_3H$ so wirken, daß, wenn sie die Sulfogruppe abspalten, auch die Karboxylgruppe zum Teil mit abgelöst wird, also zur Bildung von Anilin führen, wirkt Natriumamalgam auf wässerige Lösungen der Säure derart, daß allein die Sulfogruppe abgespalten wird. Dazu werden 22 kg Sulfoanthranilsäure[3] in 500 l Wasser gelöst und in die Lösung nach dem Neutralisieren mit Soda bei gewöhnlicher Temperatur 200 kg 5 prozentiges Natriumamalgam eingetragen. Nach beendeter Gasentwicklung wird mit Essigsäure angesäuert, worauf nach dem Eindampfen die Anthranilsäure auskristallisiert.

Direkte und indirekte Methoden zum Vermeiden des Platzens von Einschlußröhren. (Autoklaven.)

Da sich Explosionen von Einschlußröhren nicht vermeiden lassen, begnügt man sich noch heute für gewöhnlich damit, dafür zu sorgen, daß sie gefahrlos verlaufen. Andererseits ist man aber auch bestrebt, diese Explosionen durch Verwendung eiserner Röhren oder passend konstruierte Apparate möglichst auszuschließen.

Schon Hittorf[4] bettete das gläserne Einschlußrohr, in das er Phosphor mit Blei zusammen gegeben hatte — aus welch letzterem der erstere nach dem Erkalten in Kristallen erhalten wurde —, in gebrannter Magnesia in eine eiserne an beiden Enden durch Verschraubungen verschließbare Röhre, und erhitzte diese im direkten Feuer, und Bunsen empfahl für seine Methode

[1] *B.* 30. 51. — [2] *Ann.* 323. 131. — [3] *D. R. P.* 129165.
[4] *Poggend. Ann.* 126. 193.

der Stickstoffbestimmung, ca. 0,3 g Substanz mit 5 g Kupferoxyd in ein trockenes, mit Wasserstoff gefülltes gläsernes Einschlußrohr zu füllen, dieses in eine mit Gipsbrei gefüllte Form zu legen, und letztere nach dem Trocknen eine Stunde lang auf dunkle Rotglut zu erhitzen.

Wöhler[1] benutzte die sich ihm bietende Gelegenheit, gläserne Röhren auf 150° in einem mit etwa 5 Atmosphären Überdruck arbeitenden Dampfkessel zu erhitzen. Da seine Röhren mit wässerigen Lösungen beschickt waren, war keine Explosion möglich, weil hierbei die Gefäße aus- und inwendig fast dem ganz gleichen Drucke ausgesetzt waren.

Die neueren Methoden zerfallen in zwei Klassen. Einmal versucht man unter Beibehaltung von gläsernen Einschlußröhren deren Platzen zu einem fast unmöglichen zu machen. Zweitens bedient man sich also an Stelle der Glasröhren metallener Apparate.

Auf letzterem Wege vermittelst der „Autoklaven" hat ja die Technik die Aufgabe gelöst, unter sehr großem Druck ohne eigentliche Explosionsgefahr arbeiten zu können. Der Grund, aus dem das Übertragen dieser Methode auf die Laboratoriumspraxis sich noch immer nicht hat einbürgern wollen, erscheint mir hauptsächlich folgender zu sein. Autoklaven müssen stets aufs beste verschraubt werden, um überhaupt dicht zu halten, was Fabrikarbeiter in jahrelanger Übung tadellos zu besorgen wissen. Auch haben sie den nötigen Blick dafür, wann der Autoklav durch die Benutzung so gelitten hat, daß er durch einen neuen ersetzt werden muß usw. Dem jungen Chemiker, wie überhaupt denen, die nie in der Technik tätig waren, fehlen alle derartigen nur in jahrelanger Übung erreichbaren Erfahrungen. Die Einführung solcher Autoklaven in den wissenschaftlichen Laboratorien setzte daher erst besonders für diese geeignete Konstruktionen voraus, von denen wir die von Pfungst, die sich seit mehr als 10 Jahren bewährt, ausführlich erörtern werden. Dazu kommt ferner noch, daß in den Laboratorien oft Substanzen einzuschließen sind, die sich überhaupt nur in Glas verarbeiten lassen. Sollten diese unvorsichtigerweise in metallene Autoklaven gegeben werden, so werden diese trotz des besten Materials zerfressen. Weiter kommen in der Praxis die Autoklaven nur zur Anwendung, nachdem man von Laboratoriumsversuchen her weiß, daß der zu erwartende Druck von ihnen ertragen werden kann. Im wissenschaftlichen Laboratorium können dagegen, wenn man bisher unbekannte Reaktionen in ihnen erforschen will, Drucke auftreten, denen auch der beste Autoklav nicht widerstehen kann, wofür wir zum Schluß ein Beispiel kennen lernen.

Lassen wir nun zwei Autoren, von denen der eine die gläsernen Rohre beibehalten, der zweite einen Metallapparat für Laboratorien konstruiert hat, ausführlich zu Worte kommen, um so die Meinung auf diesem Gebiete besonders erfahrener Männer kennen zu lernen, nachdem wir noch vorher die Verwendung von Metallröhren mit einfachen Verschraubungen besprochen haben. Diese Verschraubungen ohne jede Sicherheitsvorrichtung erlauben, im Gegensatz zu Autoklaven, nicht den nach beendeter Reaktion vorhandenen Druck allmählich herauszulassen, was stets bedenklich bleiben wird, und

[1] *Ann.* 103. 117 (1857.)

wenn sie im Explosionsofen zerspringen, werden sie zu sehr gefahrdrohenden Situationen Veranlassung geben (siehe auch weiterhin.)

Mit solchen Röhren arbeiteten z. B. WILLGERODT und RAMPACHER.[1] Sie beschickten eine 50 cm lange, dickwandige, an beiden Seiten offene und mit Gewinden versehene, schmiedeeiserne Röhre, von ca. 6 cm Durchmesser, nachdem die eine Seite durch einen Deckel verschlossen war, mit 150 g Isobutylalkohol, 190 g Anilin und 275 g Chlorzink. Hierauf wurde die Röhre, nachdem der zweite Deckel aufgeschraubt worden war, 6—8 Stunden auf 240° erhitzt. Da der bei so hoher Temperatur in der Röhre herrschende Druck sehr groß war, wurde es sehr leicht undicht. Als einzig brauchbares Dichtungsmittel erwiesen sich Kupferscheiben, die in die Deckel eingelegt wurden. Das Öffnen der Röhre nach vollendeter Reaktion mußte mit Vorsicht geschehen, da selbst nach vollständigem Erkalten noch ein erheblicher Druck im Innern derselben herrschte. Das Reaktionsprodukt stellte eine gelbe, harte, homogene Masse von kristallinischer Struktur dar. (Zur Gewinnung des *p*-Tertiärbutylaminobenzol aus derselben, lösten sie sie in konzentrierter Salzsäure auf und übersättigten die Lösung nach dem Erkalten in einem solchen Maße mit Natronlauge, daß das zunächst in großer Menge sich ausscheidende Zinkhydroxyd wieder in Lösung ging. Die freie Base sammelt sich alsdann als schwarzbraunes Öl an der Oberfläche der Flüssigkeit. Sie wurde mit Äther aufgenommen und der Destillation unterworfen.)

ENGEL[2] hat zuerst festgestellt, daß sich ungesättigte Säuren direkt mit Ammoniak zu Aminosäuren kombinieren lassen. Dabei sind meist hohe Temperaturen nötig, und zur Überführung der Sorbinsäure in eine Aminosäure haben FISCHER und SCHLOTTERBECK[3] deshalb 10 g Sorbinsäure mit 150 ccm wässrigem Ammoniak, welches bei 0° gesättigt war, während 20 Stunden auf 150° erhitzt, da bei 130° noch fast gar keine Einwirkung stattfand. Weil Glasröhren bei dieser Operation meist springen, haben sie starke Eisenrohre verwendet, wobei auch sie besonders hervorheben, daß man für sehr gute Dichtung sorgen muß. (Die Reindarstellung der Aminoverbindung war übrigens sehr kompliziert; sie mußte über das Phosphorwolframat erfolgen.)

ULLMANN[4] äußert sich über Einschlußröhren folgendermaßen. Um Substanzen unter Druck oberhalb ihrer Siedetemperatur zur Reaktion zu bringen, benutzt man zu Versuchen in kleinem Maßstabe Glasrohre, welche unten rund zugeschmolzen, gefüllt und zu einer Spitze ausgezogen werden. Man legt dieselben in einen sogenannten Explosions-, Schieß- oder Kanonenofen, welcher ein gleichmäßiges Erhitzen der Röhre erlaubt und sorgt dafür, daß der Experimentator bei Explosionen der Röhren vor umhergeschleuderten Glassplittern usw. geschützt ist. Wie damit schon angedeutet ist, explodieren also derartige Röhren recht häufig, wobei oft teure Substanzen und Früchte wochenlanger Arbeit zugrunde gehen. Man hat zuweilen schmiedeeiserne verschließbare Röhren konstruiert, welche zum Erhitzen mit Säuren emailliert sein müssen. Daß diese Röhren nur sehr wenig Aufnahme fanden, ist einleuchtend, wenn man bedenkt, daß solche Röhren sehr schwer sind, also ein längeres Operieren mit denselben, wie Auskochen, Ausgießen Unbequemlich-

---

[1] *B.* 34. 3667. — [2] *Cr.* 106. 1677. — [3] *B.* 37. 2359. —
[4] *B.* 27. 379 und *D. R. P.* 68536.

keiten verursacht. Auch dürfte die Emaille und dürften besonders die Verschlüsse wohl kaum eine sichere Garantie gegen Unangreifbarkeit durch Säuren usw. bieten. Sind die Röhren nicht vollkommen abgedichtet, so verändern sich die Versuchsbedingungen oder wenigstens ist ein Verlust von zuweilen wertvollem Material unausbleiblich, außerdem geht den Metallröhren die wichtige Eigenschaft der Durchsichtigkeit ab. Sind also derartige schmiedeeiserne Röhren für präparatives Arbeiten nur selten geeignet, so ist an ihre Anwendbarkeit für quantitative Zwecke nicht zu denken. Man wird immer wieder zum Glasrohr zurückkommen, welches reinlich, leicht und durchsichtig ist, sehr schwer angegriffen wird und zugeschmolzen unbedingt hermetisch schließt. Dem gegenüber steht also immer der Nachteil der leichten Zertrümmerung durch inneren Druck.

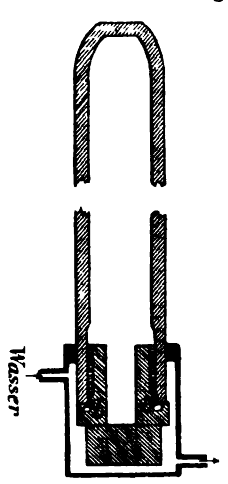


Fig. 71. ULLMANN-Rohr mit Kühler für den Verschluß.

Diesen Nachteil entweder vollständig zu überwinden oder wenigstens den Prozentsatz der Explosionen bedeutend heraubzumindern, geht nun ULLMANN von jenem Prinzip aus, das sich schon WÖHLER, wie im vorangehenden mitgeteilt ist, gelegentlich einmal zunutze machte. Wird ein Glasrohr von außen einem etwas stärkeren oder gerade so starkem Druck ausgesetzt wie von innen, so wird ein Zerspringen der Glaswand nicht eintreten, ebenso wird, falls außen ein starker, wenn auch kleinerer Druck wie innen herrscht, die Glaswand nur die Differenz der Drucke auszuhalten haben. ULLMANN bringt daher das Glasrohr in eine MANNESMANNsche Stahlröhre, welche bekanntlich enorme Drucke ertragen. In die Stahlröhre gibt er ein bestimmtes Quantum Äther, Benzin oder sonst einer passend gewählten Flüssigkeit (Wasser zersetzt bei hoher Temperatur Silikate, greift also Glas stark an und eignet sich daher nicht), alsdann die mit dem Reaktionsmaterial gefüllte und wie üblich zugeschmolzene Glasröhre, verschraubt das Stahlrohr mit Hilfe von Schraubstock und Schraubenschlüssel und erhitzt wie gewöhnlich. Seine Versuche mit verschiedenen Glassorten ergaben folgendes:

Dünnwandiges Kühlrohr, $^1/_3$ mit Äther gefüllt		Dünnwandiges Kühlrohr, ca. zur Hälfte mit 20 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,19) gefüllt		Dickwandiges Kaliglas. Schwefelbestimmung 0.5 g Thiokarbanilid, 6 ccm Salpetersäure.[1] Spez. Gew. 1,52	
Explodiert bei 190—192° zu Pulver.	Außen ca. 70 ccm Äther auf 222° erhitzt, bleibt ganz.	Explodiert bei 187° zu Pulver.	Außen 75 ccm Äther und ca. 15 g Ätzkalk. Bei 220° noch ganz.	Explodiert zwischen 220° und 225°.	Außen 70 bis 80 ccm Äther und 15 g Kalk $1^1/_2$ Stunde auf 265—270° erhitzt, bleibt ganz.

Eine dünnwandige Glasröhre zur Hälfte mit Alkohol gefüllt, wurde eine Stunde lang auf 275—280° erhitzt. Außen befanden sich neben 60—70 ccm

[1] Diese Menge Salpetersäure ist übrigens für die Schwefelbestimmung viel zu groß, wie wir im Abschnitt „Elementaranalyse usw.“ sehen werden.

Benzin 30—40 ccm Wasser. Die Röhre explodierte nicht, sie war von außen durch die Wasserdämpfe korrodiert und mit einem dicken bröckligen Belag belegt, so daß die Wandstärke nicht mehr so dick wie diejenige gewöhnlicher Probierröhrchen war.

MUENCKE-Berlin, der die Stahlrohre nebst allem Zubehör und den Explosionsofen liefert, empfiehlt folgender Art zu arbeiten:



Fig. 72. Explosionsofen für ULLMANN-Röhren.

Man gibt in die (auf 600 Atmosphären geprüfte) Stahlröhre etwas (ca. 40—70 ccm) Äther, trocknes Benzin oder ähnliche Substanzen (also nicht Wasser), steckt dann die wie gewöhnlich vorbereitete Einschmelzröhre in das Rohr und schraubt kräftigst den Verschlußkopf mit Hilfe von Schraubstock und Schraubenschlüssel auf. Hierauf wird das Ganze im Ofen wie gewöhnlich erhitzt. Sollen die Röhren über 250—300° erhitzt werden, schraubt man den ebenfalls abgebildeten Kühler auf und kühlt dann die Dichtung mit Wasser. Hat man Säure in der Einschmelzröhre, so kann man zur Vorsicht noch etwas Kalk in die Stahlröhre geben. Die Erneuerung der Bleidichtung, die zum Abdichten des Verschlusses notwendig ist, erfolgt so, daß in einem eisernen Küchenlöffel oder einem Porzellantiegelchen etwas Blei geschmolzen und so in die Rinne des umgekehrt gestellten Verschlußkopfes (s. Fig. 73) gegossen wird, daß ein geschlossener Ring entsteht, welcher die Rinne ungefähr bis zur Hälfte anfüllt. Alsdann wird der Verschluß (etwas geschmiert) kräftig auf die Röhre geschraubt. Das Blei preßt sich über die Fläche *a* hinaus, ebenso an *b* entlang, bis in die ersten Schraubenwindungen der Röhre hinein. Eine solche Dichtung ist leicht zu erneuern. Man halte die Röhren reinlich und rostfrei und reibe dieselben daher bei Nichtgebrauch am besten mit etwas Öl ein.

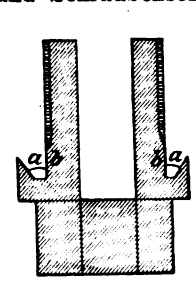


Fig. 73. Abdichten des Rohrs mit Blei.

PFUNGST[1] ist es, der den Ersatz der gläsernen Einschmelzröhren auch im Laboratorium durch Autoklaven erstrebt, und er äußert sich über die Ansprüche, die man an einen Verschluß für Einschlußröhren, die zu Experimentaluntersuchungen dienen sollen, stellen muß, folgendermaßen:

[1] *D. R. P.* 53228 (1890).

Der Verschluß muß absolut dicht sein, damit sich das Gewicht des Röhreninhalts während des Erhitzens nicht verändert. Er darf von der zu erhitzenden Substanz, sei sie sauer oder alkalisch, nicht angegriffen werden. Er muß dem inneren Druck selbst bei Entbindung großer Gasvolumina widerstehen. Er darf beim Erhitzen im Vakuum nicht den Eintritt atmosphärischer Luft gestatten.

Überhaupt muß der Verschluß die Möglichkeit bieten, Substanzen bequem im Vakuum zu erhitzen, oder in einem Medium, das aus beliebig zu wählenden Gasen oder Gasgemischen besteht. Nach beendeter Reaktion muß er das quantitative Auffangen der eventuell gebildeten Gase leicht, gefahrlos und sicher gestatten, und dieses selbst bei sehr gesteigertem Druck. Der Verschluß muß von der Röhre vollständig und auf einfache Weise zu entfernen sein, um die peinlichste Reinigung der inneren Röhrenwand zu ermöglichen.

Zu dem Zweck besteht der PFUNGSTsche Apparat[1] aus 2 Teilen: Der Metallröhre und dem Verschluß, die wir in Außenansicht *A* und Durchschnitt *B* nebenbei abgebildet sehen, wobei die Röhre nicht ihrer ganzen Länge nach wiedergegeben ist. Den Verschluß hat er in einem weiteren Patente[1] gegenüber dem zuerst angewendeten etwas abgeändert. Eine ausführliche Beschreibung des aus Aluminiumbronze oder aus innen emailliertem bzw. verbleitem Eisen hergestellten Apparats erscheint hier nicht nötig, da der im Besitz des Apparats Befindliche sehr bald die nötige Übung im Umgehen mit ihm erlangt. An ihm befindet sich also auch die nötige Vorrichtung, um das Rohr vor dem Beginn der Operation evakuieren zu können. Zum Erhitzen des Apparats dient ein kupfernes Ölbad. Die Röhren sind in der Regel 350 mm lang und haben 40 mm innere Weite. Jeder Apparat wird kalt auf 200 Atmosphären Druck geprüft. Da nun bei der staatlichen Prüfung der Dampfkessel mit kaltem Druck auf das Doppelte dessen gegangen wird, was hernach dem Kessel an Dampfdruck zugemutet werden darf, sind hiernach diese Autoklaven für 100 Atmosphären Überdruck in der Hitze bestimmt.

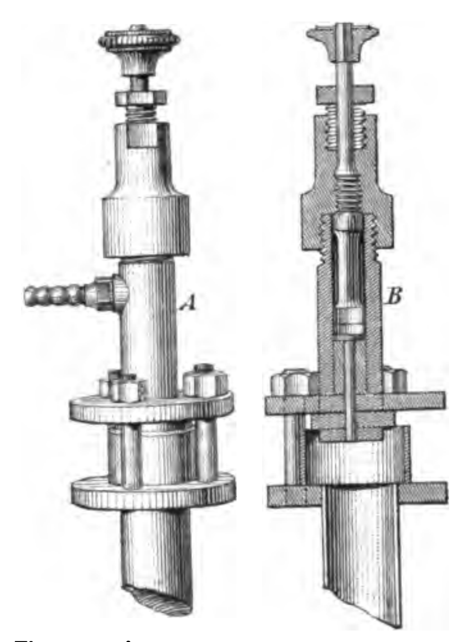


Fig. 74. Laboratoriumsautoklav nach PFUNGST.

Worauf wir nicht unterlassen wollen, hinzuweisen, ist, daß auch der PFUNGSTsche Apparat dazu dienen kann, zugeschmolzene Glasröhren mit einem sehr starken Druck zu umgeben, und damit nach der Art der ULLMANNschen Röhren ihre Explosion zu verhindern. So haben NÖLTING und FREYSS[2]

[1] *D. R. P.* 56816. — [2] *Bull. de la soc. industr. de Mulhouse.* 1893. 88.

Halogenbestimmungen nach CARIUS gemacht, indem sie die zugeschmolzene Glasröhre in die PFUNGSTsche Röhre einführten und mit 50 ccm Äther bedeckten, um bei 250° den gewünschten Druck zu erzielen.

In etwas anderer Weise als ULLMANN hat WALTER[1] die Aufgabe zu lösen versucht. Ähnlich wie ULLMANN bringt er das Glasrohr in eine Stahlröhre, erzeugt aber den äußeren Druck durch Einleiten von Kohlensäure, die er einer Kohlensäurebombe entnimmt. Sein Apparat scheint keine weitere Verbreitung gefunden zu haben. Bei seinen[2] Versuchen über Reduktionen mittels Phenylhydrazin erhitzte er 9 g Äthylnitrat mit 2 Mol. dieses Reduktionsmittels (siehe im Abschnitt Reduzieren) in einem auf 200 Atmosphären geprüften Autoklaven, aber schon bei 120° trat eine Explosion ein, die den Kopf des Autoklaven abriß.

Schließlich sei noch darauf verwiesen, daß IPATIEW[3] einen Apparat konstruiert hat, in welchem es möglich ist, Versuche bei 400 Atmosphären Druck bis zu Temperaturen von 625° auszuführen. Der Apparat und der Experimentator haben mehr als 100 Versuche ungefährdet ertragen.

Im vorangehenden finden wir nähere Angaben über die Benutzung von Einschlußröhren bei folgenden Operationen:

Abspalten von Sulfogruppen S. 104, 108, 112.

Anlagern v. NH_3 an ungesätt. Verbb. S. 116.

Bromieren S. 99.

Chlorieren S. 104, 112.

Darstellen von:
- *Acetobromglukosen aus Acetoglukosen S. 99.*
- *Äthoxyxylolsulfosäure a. Diazoxylolsulfosäure u. Alkohol S. 104.*
- *Äthylidenbromojodid aus Vinylbromid S. 104.*
- *Aminonaphtol a. Aminonaphtolsulfos. S. 114.*
- *m-Aminophenol aus Resorcin S. 107.*
- *Ammoniak in statu nascendi S. 105.*
- *Anilin aus Phenol S. 105, 107.*
- *Anilin aus Sulfoanthranilsäure S. 114.*
- *Anthranilsäure a. Sulfoanthranilsäure S. 114.*
- *Chlornitranilin aus Dinitrochlorbenzol S. 107.*
- *Chlornitrophenol a. Nitrophenolsulfos. S. 113.*

Darstellen von:
- *o-Chlortoluol aus o-Chlor-p-toluolsulfochlorid bzw. p-Toluolsulfochlorid S. 113.*
- *Diaminonaphtalin a. Dioxynaphtalin S. 106.*
- *Diaminonaphtalin a. Diaminonaphtalindisulfosäure S. 114.*
- *Dinitroanilin aus Dinitrochlorbenzol S. 107.*
- *p-Isobutylanilin aus Isobutylalkohol und Anilin S. 116.*
- *Jodphosphonium S. 101.*
- *Methylamin aus Methylalkohol S. 105.*
- *Naphtol aus Naphtolsulfosäuren S. 114.*
- *Naphtylamin a. Naphtol S. 105, 106.*
- *Naphtylamin aus Naphtylaminsulfosäuren S. 114.*
- *Nitranilin aus Chlornitrobenzol, Dinitrobenzol S. 107, 108.*
- *Nitranilin a. Nitranilinsulfosäure S. 113.*

Darstellen von:
- *Nitrophenylbrompropionsäure aus Nitrozimtsäure S. 99.*
- *m-Phenylendiamin a. Resorcin S. 106.*
- *Phenyl-β-Naphtylamin a. Anilin u. Naphtol S. 107.*
- *Phosphor in Kristallen S. 114.*
- *Rosindulin aus Aminodiphenylamin und Oxynaphtochinonimid S. 93.*
- *Xylidin a. Xylenol S. 106.*
- *Xylidin aus Xylidinsulfosäure S. 104.*

Ersatz von:
- *Hydroxylgruppen durch Aminogruppen S. 105 bis 107.*
- *Chlor durch Aminogruppen S. 107, 108.*
- *Nitrogruppen d. Aminogruppen S. 107, 108.*

Jodieren S. 104.

Kondensieren mit Blausäure S. 99.

Reduzieren mittels Phenylhydrazin S. 120.

[1] *J. pr. Ch.* 2. 53. 132. — [2] *J. pr. Ch.* 2. 53. 450. — [3] *B.* 37. 2983 (1904.)

Entfärben und Klären von Flüssigkeiten.

Allgemeines über Entfärbungs- und Klärmittel.
Entfärben durch Tierkohle.
Anziehungskraft der Kohle für Substanzen aller Art (Bitterstoffe usw.).
Schweflige Säure.
Bleiacetat.
Zinnchlorür.
Kieselgur.

Um das Jahr 1790 hatte LOWITZ die entfärbende Kraft der Kohle erkannt, und DUMONT hat sie 1828 in der Zuckerfabrikation eingeführt. Kohle ist das in den Laboratorien fast ausschließlich gebrauchte Entfärbungsmittel.

Außer ihr wird in geradezu verschwindenden Ausnahmefällen noch die weit schwächer wirkende schweflige Säure verwendet, deren Verwendung schon durch ihre Säurenatur eine weit beschränktere als die der indifferenten Kohle ist, und entsprechend steht es mit dem Zinnchlorür.

Die weiteren entfärbenden und klärenden Mittel, die wir noch kennen lernen, fällen wie das Bleiacetat die zu entfernenden Stoffe (meist Farbstoffe) geradezu aus, oder wirken mechanisch durch eine Art von Flächenanziehung wie Kieselgur. Auf Flächenanziehung kann doch schließlich auch nur die Wirkung der Kohle beruhen. So kann es denn kommen, daß man diese ihre Eigenschaft geradezu zur Darstellung der von ihr angezogenen Substanz verwendet, wie wir ebenfalls sehen werden.

Entfärben durch Tierkohle.

Für Laboratoriumszwecke benutzt man am besten reine Blutkohle. SKRAUP[1] warnt besonders vor eisenhaltigen Präparaten, dem Verfasser die Warnung vor kupferhaltigen Präparaten hinzufügen muß.

Viele ätherische Lösungen, wie sie z. B. durch Ausschütteln erhalten werden, entfärbt gute Tierkohle schon in der Kälte, wenn man sie unter zeitweiligem Schütteln etwa 24 Stunden mit ihnen stehen läßt. Am besten verbindet man diese Art des Entfärbens zugleich mit dem Entwässern der Flüssigkeit, indem man außer der Tierkohle noch wasserfreies Natriumsulfat, Chlorcalcium oder ähnliches (s. im Abschnitt „Trocknen") in sie gibt.

Die Entfärbung in der Kälte ist aber nur Ausnahme. Im allgemeinen muß man die zu entfärbenden Flüssigkeiten mit der Tierkohle kochen, und dieses Kochen muß manchmal stundenlang[2] fortgesetzt werden.

Die Erfahrung lehrt auch immer wieder von neuem, daß feingepulverte Kohle, namentlich Blutkohle, in geringer Menge mit **durch die Filter geht**.[3] Man soll deshalb **niemals** Substanzen zur **Elementaranalyse** benutzen, die aus Lösungen kristallisierten, die durch Kohle entfärbt waren wegen der

[1] *M. Ch.* 1. 185. — [2] *Ann.* 240. 169.

[3] Es sei in dieser Beziehung z. B. an LIEBIGS Erfahrungen bei der Elementaranalyse des Allantoins, das von der Entfärbung her noch Spuren Tierkohle enthielt, und so ganz falsche Resultate gab, erinnert. Siehe in LIEBIGS Lebensbeschreibung *B.* 23. *R.* 819.

doch sehr unerfreulichen Folge einer verdorbenen Elementaranalyse, sondern soll sie hernach noch einmal behufs Umkristallisierens auflösen und filtrieren, bei welcher Gelegenheit die Reste der Kohle auf dem Filter zurückbleiben. Indem man nun die das erstemal zum Entfärben benutzte, auf dem Filter gebliebene Kohle mit Alkohol z. B. auskocht und diesen zum hier empfohlenen zweiten Umkristallisieren benutzt, gewinnt man zugleich den größten Teil der Substanz wieder, die sonst an der ursprünglich zum Entfärben benutzten Kohle haften zu bleiben pflegt.

Anziehungskraft der Kohle für Substanzen aller Art. (Bitterstoffe usw.)

Kohle hält Substanzen aller Art, somit nicht nur Farbstoffe, stark zurück, ja so stark, daß man darauf also geradezu eine Darstellung mancher Stoffe basieren kann, wofür wir hier gleich Beispiele anführen wollen, da sich zur Besprechung dieser Eigenschaft der Kohle sonst im Buche keine Gelegenheit bietet. Nach Liebermann[1] wird z. B. harnsaures Kalium besonders stark von ihr zurückgehalten, ebenso geht es mit Salzen aromatischer Säuren, so daß schmerzliche Substanzverluste dadurch herbeigeführt werden können. Sie zerlegt sogar alle fettsauren Salze derart, daß freie Säuren im Filtrat nachweisbar sind; und nicht anders wirkt sie auf die Salze von Alkaloiden, z. B. auf essigsaures Morphium und citronensaures Koffein. Diese Dissoziationserscheinungen treten aber nur in wässerigen, nicht in absolut alkoholischen Lösungen auf.

Hopff hat wohl zuerst angegeben, daß die Holzkohle, sowie auch besonders die Tierkohle, den Auskochungen mancher Pflanzenstoffe entweder schon in der Kälte oder doch sicher während des Siedens das bittere Prinzip entzieht. Nach Kromayer[2] eignet sich die Knochenkohle zur Entbitterung solcher Auszüge am besten, und zwar im feingekörnten Zustande, weil nur dann ein leichtes und rasches Auswaschen möglich ist, während die gepulverte Kohle nach dieser Richtung hin manche Übelstände zeigt. Zur Entfernung ihr etwa anhaftender ammoniakalischer Produkte ist sie vorher anhaltend mit Wasser auszukochen und dann frisch auszuglühen.

Aus 300 g Kalmuswurzel gewann Thoms[3] so 0,29 g Bitterstoff, und Geuther[4] verfuhr derart, daß er den Auszug dieser Wurzel so lange mit Tierkohle kochte, bis der Geschmack erwies, daß diese allen Bitterstoff der Lösung aufgenommen hatte. Alsdann trocknete er die Kohle und entzog ihr ihn wieder durch Auskochen mit Alkohol von 99 $^0/_0$.

Schweflige Säure.

Außer durch Tierkohle entfärbt man also auch durch schweflige Säure; Knorr[5] entfärbte z. B. so die methylalkoholische Lösung des Antipyrins.

Wenn sie in den Laboratorien bis jetzt auch eine höchst unbedeutende Rolle spielt, so liegt das in der Technik ganz anders. Hat sie doch seit etwa

---

[1] Sitzungsberichte d. Wiener Akad. 1877. 2. 331.
[2] Die Bitterstoffe. Erlangen 1861. 18. — [3] *Ar.* 1886. 486. — [4] *Ann.* 240. 94.
[5] *B.* 17. 549.

15 Jahren endgültig die Knochenkohle aus der Rohzuckerfabrikation ausgeschaltet, indem sie an ihrer Statt das Entfärben der Säfte besorgt, und damit diese Fabrikation von der so mühevollen und unerfreulichen „Wiederbelebung" ihrer gebrauchten Knochenkohle befreit.

Entfärben durch Fällungsmittel.

Als Fällungsmittel für Farbstoffe findet hauptsächlich Bleiacetat in neutraler und basischer Form Verwendung. Nach FISCHER[1] ist das reine zweifach basisch essigsaure Blei viel wirksamer als das gewöhnliche basische Bleiacetat, weil es so manches niederschlägt, was auf den Zusatz des letzteren nicht ausfällt. Solches zweifach basische Bleiacetat, $Pb(C_2H_3O_2)_2 + 2PbO$, erhält man nach LÖWE,[2] wenn man 500 ccm einer bei mittlerer Temperatur gesättigten Lösung von Bleiacetat mit 100 ccm Ammoniak von 0,96 spez. Gew. in einem Kolben mit gutem Verschluß kalt vermischt. Nach mehreren Tagen hat sich eine reichliche Kristallisation von ihm gebildet. Diese Kristalle werden auf dem Filter mit wenig destilliertem Wasser abgewaschen. Sie lösen sich hernach schon in kaltem Wasser ohne Rückstand auf.

Die zu entfärbende Flüssigkeit kann eine wässerige oder alkoholische Lösung sein, sie mag neutral oder alkalisch reagieren, das Verfahren besteht immer darin, daß man ihr so lange von der neutralen oder basischen Bleiacetatlösung zusetzt, bis das Filtrat hell, wenn erreichbar, wasserhell erscheint. Das Filtrat wird alsdann durch Schwefelwasserstoff oder genaue Zugabe von Schwefelsäure wiederum entbleit. Manches Mal reißt erst der Schwefelbleiniederschlag den Rest des Farbstoffs mit nieder.[3]

Will man basisches Bleiacetat in alkoholischer Lösung verwenden, so setzt man ihm vorher das fünf- bis sechsfache Gewicht an alkoholischem Ammoniak zu, wodurch man eine klare alkoholische Bleilösung erhält.

Aber man beachte wohl, daß das basische Bleiacetat außer Farbstoffen auch viele andere indifferente Verbindungen aus den Lösungen ausfällt, so z. B. alle Glukoside. Nach SCHMIEDEBERG[4] werden in der Regel Gummi und Pflanzenschleim schon durch das neutrale essigsaure Blei, sicher durch Bleiessig gefällt, während die löslichen Kohlehydrate in wässeriger Lösung weder mit dem einen noch mit dem anderen einen Niederschlag geben; erst nach Zusatz von Ammoniak fallen sie als Bleiverbindungen aus. Dieses zu wissen ist von besonderem Interesse bei der Verarbeitung von Pflanzenextrakten, z. B. zum Zwecke der Gewinnung von Alkaloiden aus ihnen, auf die wir im Abschnitt „Darstellung von Alkaloiden" näher eingehen werden.

Von besonderem Interesse ist dieses auch in Rücksicht auf die Analyse des Harns.[5] Die Harne Kranker enthalten ja sehr oft Zucker, und so ist es sehr wichtig, daß BRÜCKE[6] darauf hingewiesen hat, daß, obgleich also Bleiessig allein in reinen Zuckerlösungen keinen Niederschlag erzeugt, dennoch eine geringe partielle zuckerhaltige Fällung mit ihm aus künstlichen und pathologischen Zuckerharnen erhalten wird.

---

[1] *B.* 27. 3195. — [2] *J. pr. Ch.* 1. 98. 397. — [3] *B.* 24. 4216. — [4] *Z.* 3. 114.
[5] Siehe auch die Mitteilungen über Harnanalyse auf S. 10. — [6] *Ar.* 1880. 447.

Nun ist doch die quantitative Bestimmung des Zuckers in Harnen mittels der Rechtsdrehung, die sie im Polarisationsapparat bewirken, eine sehr oft vorkommende Aufgabe. Die Harne sind aber fast stets zu stark gefärbt, um das direkte Ablesen im Polarisationsapparat zu gestatten, und müssen deshalb vorher entfärbt werden. (Nicht zu vergessen ist, daß, falls sie Eiweiß enthalten, auch dieses, weil es im Polarisationsapparat links dreht, also einen Teil der Drehung des Zuckers kompensieren würde, vorher entfernt werden muß. Wie leicht das zu erreichen ist, siehe in meiner „Praxis der Harnanalyse".)

In den Fällen, wo quantitativ gearbeitet werden soll, wie also beim Entfärben von zuckerhaltigem Harn oder von sonstigen Zuckersäften, muß der Zusatz von Bleiessig natürlich im bestimmten Maßverhältnis erfolgen, um die durch ihn veranlaßte Verdünnung in Rechnung ziehen zu können. Zur Umgebung dieser Unbequemlichkeit zieht Verfasser es vor, alle Harne mit einer Spur bester Blutkohle zu entfärben, was sehr leicht gelingt und wozu keine Meßgefäße nötig sind.

Es wurde vorhin erwähnt, daß manche Verbindungen nicht auf Bleiessig allein, sondern erst auf nachherigen Zusatz von Ammoniak ausfallen. Aber an Stelle des Ammoniaks können auch andere Basen Verwendung finden. So fällte FISCHER[1] die Ribose als Bleiverbindung so aus ihrer Lösung, daß er zu dieser einen Überschuß von basischem Bleisalz und alsdann eine zur Ausfällung dieses Bleis genügende Menge Barytwasser setzte. Durch Zerlegung des ausgewaschenen Niederschlags mit Schwefelsäure und Eindampfen des so erhaltenen Filtrats kam er dann zur fast aschefreien Ribose.

Wie man sieht, ist die Behandlung von Lösungen mit Bleiessig behufs Entfärbung noch weit mehr als die mit Tierkohle zugleich zur Darstellung von Körpern geeignet, und speziell manche Farbstoffe sind aus ihren Lösungen überhaupt nur auf diese Art durch Wiederabscheidung aus ihrer Bleiverbindung gewinnbar.

Während in den Laboratorien also fast nur Bleiacetat angewandt wird, wird einem Patent[2] ganz besonders das Zinnchlorür empfohlen, und es mag dessen Anwendung wohl in manchen Fällen auch bei wissenschaftlichen Arbeiten von Nutzen sein. Die dunklen teerigen Rohlaugen von Oxysäuren, wie Salicylsäure, Anissäure, Kresotinsäure, sowie von Phenol und seinen Homologen, bei denen Mittel wie Chlorzink (!) oder reduzierende Agentien, wie Eisenchlorür oder schweflige Säure, ohne jeden Erfolg sind, sollen nämlich diesem Patente zufolge durch das Zinnchlorür auf das vorzüglichste gereinigt werden. So sollte man zu den rohen Salicylsäurelaugen, wie sie das so berühmt gewordene, aber jetzt ganz überholte KOLBEsche Verfahren lieferte, unter schwachem Erwärmen und Umrühren so lange Zinnchlorürlösung geben, bis die sich vom Niederschlage trennende Flüssigkeit wasserklar geworden war, worauf Salzsäure aus dem Filtrate eine Salicylsäure ausfällte, die, nachdem sie bis zum Verschwinden der Chlorreaktion ausgewaschen war, als rein bezeichnet werden konnte. (Heute stellt man bekanntlich die Salicylsäure[3] weit bequemer als nach dem KOLBEschen Verfahren dar, so daß bei ihrer jetzigen Gewinnung diese Reinigung keine Rolle mehr spielen kann.)

---

[1] *B.* 24. 4220. — [2] *D. R. P.* 65131 und 67696. — [3] *D. R. P.* 78708.

Wie F. Thiele[1] mitteilt, dient eine Lösung von Zinnchlorür in Südamerika auch dazu, um den Rohzucker aus Zuckerrohr von hellerer Farbe zu erhalten, wozu während des Kochens im Vakuum auf etwa 15000 kg Zucker 2,5—5 kg Zinnchlorür zugesetzt werden. In der Zentrifuge werden die Kristalle hernach nach einer Wasserwäsche nochmals ebenfalls mit einer verdünnten Zinnchlorürlösung gewaschen.

Etwa 20 Jahre früher haben auch schon Hlasiwetz und Habermann[2] angegeben, daß, wenn man Eiweiß durch Kochen mit Salzsäure in ein Gemisch von Aminosäuren usw. überführt, man sehr dunkle Laugen erhält. Setzt man dem Gemisch dagegen von vornherein Zinnchlorür zu, so bleibt es weit heller, und die Reindarstellung der entstandenen Produkte ist eine leichtere. Sie haben in ihm damals also kein Entfärbungsmittel, sondern ein Mittel zur Verhinderung unerwünschter Farbstoffbildungen gesehen. Dazu mag es auch bei vielen anderen Spaltungen mit Salzsäure brauchbar sein.

Das Klären von Flüssigkeiten.

Im allgemeinen kann man Flüssigkeiten durch Filtration (siehe den zweitnächsten Abschnitt) klar bekommen. Sind so feine Niederschläge in ihnen verteilt, daß sie mit durchs Filter gehen, so sucht man diese in gröbere Niederschläge einzuhüllen, damit sie trotzdem von ihm zurückgehalten werden. Man setzt also z. B. zur Flüssigkeit etwas Bleiacetat oder Baryumchloridlösung und gibt dann ein wenig Natriumkarbonatlösung[3] zu, worauf das ausfallende Blei- oder Baryumkarbonat den feinen Niederschlag mit niederreißt.

Auf diesem Wege bringt man jedoch Salze in die Lösungen, die nicht gerade immer erwünscht sind. Durch eine passendere Auswahl der zuzusetzenden Stoffe, nämlich so, daß diese sich auch zugleich gegenseitig wieder völlig ausfällen, kann man das aber vermeiden.

So hat Schenk[4] zum Klären von gerbstoffhaltigen Flüssigkeiten die Wirkung von Tonerde in Verbindung mit Baryumsulfat in statu nascendi besonders geeignet gefunden, und seine Art der Ausführung des Verfahrens ist folgende: Die heißen, zu reinigenden gerbstoffhaltigen Flüssigkeiten werden, je nach dem Gehalt der Lösung an Extrakt, mit einer Lösung von Tonerdesulfat versetzt. Nach gutem Durchmischen werden die entsprechenden Barythydratmengen zugegeben und wird unter fortwährendem Rühren auf ca. 20° abgekühlt. Z. B. erfordert eine Quebrachobrühe von 4° B. auf 1000 l Flüssigkeit 2 kg Tonerdesulfat und 0,944 kg Barythydrat. Die so erhaltenen trüben Flüssigkeiten klären sich nach ihm äußerst schnell, und lassen sich völlig klar filtrieren. Durch die doppelte Umsetzung haben sich also Baryumsulfat und Tonerde gebildet, welche beide auf dem Filter bleiben. Tonerde allein, und zwar als kolloidale Tonerde[5] war schon früher zum Klären empfohlen worden.

Kieselgur.

Haben wir in der Tierkohle ein Mittel, welches im Gegensatz zu Fällungsmitteln, ohne in chemischer Beziehung in Betracht zu kommen, Lösungen

[1] *Ch. Z.* 1901. 563. — [2] *Ann.* 169. 155. — [3] *Z.* 9. 493. — [4] *D. R. P.* 71309.
[5] *D. R. P.* 6713.

entfärbt, so besitzen wir im Kieselgur ein solches, welches, ohne in chemischer Beziehung in Betracht zu kommen, trübe Lösungen, die an sich kein klares Filtrat geben, klar filtrierbar macht. Anfang der sechziger Jahre hat sich schon KRAL[1] die Filtration von Zuckersäften über Kieselgur zu deren Reinigung patentieren lassen, doch ist dieses Klärverfahren wieder ganz in Vergessenheit geraten.

Zu den Flüssigkeiten, bei denen kein in chemischen (nicht bakteriologischen) Laboratorien übliches Filtrieren zu klaren Filtraten führt, gehören nun auch die fauligen, indem die Fäulnisbakterien, weil sie kleiner als die Poren der Papierfilter sind, diese passieren und so das Filtrat trübe erscheinen lassen. Schüttelt man jedoch solche Flüssigkeit mit Kieselgur tüchtig durch, wie es JOLLES[2] empfiehlt, so wird man ein klares Filtrat erhalten. Dieses ist namentlich für physiologisch-chemische Arbeiten aller Art oft von großem Werte.

Auf diese Weise ist es jetzt auch möglich, in den so häufig vorkommenden, durch Bakterien getrübten Harnen, welche sich nach dieser Methode durch gewöhnliches Filtrierpapier klar filtrieren lassen, Spuren Eiweiß durch die beim Kochen eintretende, durch einen zugesetzten Tropfen Essigsäure nicht wieder verschwindende Trübung, oder nach einer der anderen üblichen Methoden zu erkennen, wofür früher keine Methode bekannt war (s. die Anmerkung Seite 10).

Zum Klarfiltrieren der Urine benutzt Verfasser das rohe Kieselgur, wie es als Verpackungsmaterial sich in Kisten, in denen Chemikalien in Flaschen versandt werden, findet. Wir begegnen übrigens dem Kieselgur später im Buche wieder, worauf wir hier hinzuweisen nicht unterlassen wollen. Wir werden sehen, daß seine Oberflächenanziehungskraft nicht nur zum Festhalten von Bakterien, sondern auch zur Veranlassung einer innigeren Berührung von Stoffen, die aufeinander wirken sollen, dienen kann, und so Ausbeuten zu quantitativen macht, die ohne seine Gegenwart weit hinter diesem Ergebnis zurückbleiben. Siehe z. B. die Darstellung der Benzolsulfosäure im Abschnitt „Sulfonieren".

Schließlich sei auch mitgeteilt, daß in der Technik außer Kieselgur noch Lehm als Klärmittel benutzt wird, und zwar bei der Darstellung des Milchzuckers. Diese erfolgt doch bekanntlich so, daß man aus der geronnenen Milch das festgewordene entfernt, worauf die Molke anfänglich auf dem Wasserbade hernach auf freiem Feuer konzentriert wird, bis die Erdphosphate ausfallen. Nunmehr wird wieder mit Wasser verdünnt, was zu einer von Eiweißteilchen getrübten, nicht ohne weiteres klar filtrierenden Lauge führt. Das Klarfiltrieren erreicht man nun in diesem Großbetriebe an einzelnen Orten dadurch, daß man vor der Filtration die Lösung mit etwas Lehm kräftig durchrührt, um dann erst aus dem vorsichtig wieder eingedampften Filtrat den Milchzucker auskristallisieren zu lassen.

In diesem Kapitel finden wir nähere Angaben über das Verhalten von folgenden Substanzen bzw. Lösungen beim Entfärben oder Klären:

---

[1] *Ch. Z.* 17. 1487 u. 1551.
[2] *Z. A.* 29. 406 (1894).

Extrahieren mittels unter Rückfluß siedender Flüssigkeiten.

Extrahieren von festen Körpern.
Extrahieren von Flüssigkeiten.

Das Extrahieren von Substanzen mittels kalter oder in offenen Gefäßen siedender Lösungmittel finden wir im Abschnitt Lösungs- und Verdünnungsmittel.

Extrahieren fester Körper.

Für das Extrahieren fester Körper mit bald leichter bald schwerer siedenden Flüssigkeiten sind eine Unzahl von Apparaten konstruiert worden.

Das Dichten der für Extraktionszwecke bestimmten Gefäße, die jetzt allerdings meist aus aufeinander eingeschliffenen Stücken bestehen, mit Korken macht, wo diese mit siedendem Äther, Benzol usw. in Berührung kommen, öfters Schwierigkeiten. Neumann[1] schlug vor längerer Zeit als zuverlässige Dichtung Chromgelatine vor, die, nachdem sie dem Licht ausgesetzt worden, in Wasser und den obengenannten Lösungsmitteln unlöslich ist. Solche Chromgelatine bereitet man durch Lösen von 4 Teilen Gelatine in 52 Teilen kochenden Wassers, Filtrieren und Zusatz von einem Teil Ammoniumdichromat. Man bestreicht damit die zu dichtenden Stellen des Apparats mit Hilfe eines Pinsels und belichtet sie sodann zwei Tage lang.

Aber Stanek[2] äußerte sich noch kürzlich folgender Art hierüber: Jeder, der öfter Fette oder andere Stoffe durch Extraktion mittels Äthers oder Alkohols zu bestimmen hat, kennt die Unannehmlichkeiten, welche Korkstopfen bereiten. Es sind dies einerseits Verluste an Lösungsmitteln, die durch die große Porosität und Rissigkeit des Korkes verursacht werden, andererseits der Umstand, daß sich manche im Korke enthaltenen Stoffe im Äther und besonders im Alkohol lösen. Diese Stoffe verunreinigen hernach den Extrakt, der Kork schrumpft ein und zerbröckelt. (Dieser letzte Nachteil zeigt sich besonders bei dem Korksurrogat „Suberit". Ein Stopfen aus diesem Material verkleinerte sich, einige Tage hindurch Alkoholdämpfen aus-

[1] *B.* 18. 3064. — [2] *Ch. Z.* 30. 347.

gesetzt, beim Austrocknen um ein Drittel des Volumens.) Die Beseitigung dieser Übelstände ist ihm dadurch gelungen, daß er den Korkstopfen so vorbereitet, daß er den Extraktionsapparat möglichst dicht verschließt, worauf er ihn mit dünnem Stanniol oder Bleifolie überzieht. Als Klebemittel können Gummi arabicum, Gelatine, Wasserglas und andere Stoffe verwendet werden, auf die das Extraktionsmittel nicht einwirkt. Die gekrümmten Flächen beklebt man mit einer vier- bis fünffachen Lage von Stanniol, die untere Fläche mit einer zweifachen und läßt trocknen. Darauf schneidet man mit scharfem Korkbohrer, den man auf die Stanniolfläche aufsetzt, die gewünschte Bohrung ein, so daß die Wand derselben möglichst glatt ist. Die so zugerichteten Korkstopfen sind nun für Dämpfe vollkommen undurchlässig, dichten vorzüglich und ändern auch bei mehrmonatlichem Gebrauche ihr Volumen nicht.

Kautschukstopfen pflegen wenig geeignet zu sein; manche Lösungsmittel lösen sie zum Teil auf, und fast alle veranlassen ihr starkes Aufquellen.

Als Extraktionsmittel sind alle in den Abschnitten „Ausschütteln" sowie „Kristallisieren" genannten Flüssigkeiten verwendbar, soweit sie unzersetzt sieden und keinen gar zu hohen Siedepunkt haben.

Bei weitem am meisten wird der von Soxhlet angegebene Apparat zu Extraktionen benutzt. Bei ihm



Fig. 75. Extraktionsapparat nach Soxhlet mit Kugelkühler.



Fig. 76. Papierhülse für Extraktionsapparate.

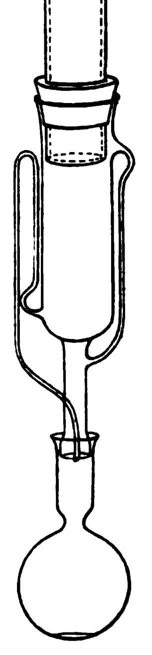


Fig. 77. Extraktionsapparat nach Soxhlet mit Walther-Kühler.

bleibt die hinaufdestillierte Flüssigkeit ziemlich lange auf dem zu extrahierenden Material stehen, um schließlich durch einen Überlauf wieder in den Siedekolben abgehebert zu werden.

Man bringt in den Apparat als Unterlage für das zu extrahierende Material

etwas Watte, oder schüttet es in eine Papierhülse, wie sie aus entfettetem Filtrierpapier in für den vorliegenden Zweck passender Größe käuflich sind.

Zur Vermeidung einer unhandlichen Länge des Apparates verwendet man statt der LIEBIGschen lieber KUGEL-WALTHER- oder ähnliche Kühler.

Zur Extraktion von größeren Mengen fester Substanzen hat sich Verfasser einen SOXHLETschen Apparat aus Kupfer anfertigen lassen. Er hat 4 l Fassungsraum und ist innen verzinnt. Seine untere Öffnung wird, ganz wie beim gläsernen Apparat, mittels eines Korkes auf einem großen Rundkolben befestigt. Den Verschluß bildet ein mit fliegenden Muttern festziehbarer Deckel, der in der Mitte ein aufgelötetes Rohrstück trägt, auf das ebenfalls mittels Kork ein gewöhnlicher Kühler als Rückflußkühler aufgesetzt wird. Damit das zu extrahierende Material nicht den Abfluß verstopft, kommt auf den Boden des metallenen Apparates ein Drahtnetz, über dieses Watte, und dann nochmals ein Drahtnetz. Zur Vermeidung des Springens des Glaskolbens, in welchem sich die Extraktionsflüssigkeit während des langen Erhitzens befindet, kommt er in ein Bad. Als Verfasser so auf einmal einige Kilo Tee mit Wasser extrahierte, diente als Wärmequelle ein bei 170° etwa siedendes Chlorcalciumbad, mit dessen Hilfe sich ein müheloses, tagelanges Extrahieren bewerkstelligen ließ.

Einer besonderen Besprechung bedarf die Aufgabe des Extrahierens von Fett aus Material der verschiedensten Art.

So muß man, wenn man Fett aus Fleisch extrahieren will, das getrocknete Fleisch mit trockenem Äther ausziehen, weil nasser Äther auch noch manches andere löst, das sonst schließlich mitgewogen wird. Nasser Äther liefert statt der Reinfett- eine „Rohfett"-Bestimmung.[1]

Das absolut quantitative Extrahieren von völlig trockenem feingepulverten Fleisch, Kaseïn usw. gelingt übrigens erfahrungsgemäß nicht. So hat ARGUTINSKI[2] trockenes Fleisch, dessen Darstellung wir im Abschnitt „Trocknen fester Körper" finden, oft eine Woche mit Äther ohne vollen Erfolg extrahiert. Zwar erhält man bereits am ersten Tage den größten Teil des Fettes, und der Ertrag der Extraktion am zweiten Tage beträgt kaum $^1/_{20}$—$^1/_{30}$ des ersten, doch bleibt auch am dritten und vierten Tage nach Abdunstung des Äthers immer etwas Fett im Rückstand, welches erst am fünften und sechsten Tage wenige Milligramme beträgt. Dann muß man wohl aufhören, denn auch nach noch weiter fortgesetzter Extraktion gelang es ihm nie, den Äther frei von jeglichem Rückstand zu erhalten. Verfasser hat die gleiche Erfahrung mit bestens getrocknetem und gepulvertem Kaseïn gemacht.

Weit vorteilhafter als den bis jetzt in den Laboratorien fast allein in Verwendung befindlichen Äther wird man aber für alle Fettextraktionen das **Aceton** benutzen. Lassen wir den Patentinhaber VISS[3] selbst die Gründe dafür angeben. Er weist darauf hin, daß, während das Entfetten und Entwässern von Stoffen meist so erfolgt, daß man den Stoffen erst das Wasser mittels Alkohol und dann das Fett mit Äther entzieht, man sich deshalb hierzu viel besser des Acetons bedient, weil man hier statt zweier Lösungsmittel nur eins braucht. Dabei bietet die Benutzung des Alkohols noch den Nachteil, daß die Wiedergewinnung eines hochprozentigen Spiritus, wie er für

---

[1] *Z. B.* 35. 566. — [2] *P. Ar.* 55. 351. — [3] *D. R. P.* 98911 (1898).

die Entwässerung unbedingte Notwendigkeit ist, hernach nicht durch einfache Destillation sondern nur unter Verwendung eines Rektifikationsapparates erreichbar ist. Im Laboratorium muß die Kalkmethode heran.

Aceton dagegen mischt sich mit Wasser, ist dabei gleichzeitig ein ausgezeichnetes Fettlösungsmittel, und kann aus seinen wässerigen Lösungen durch eine einfache Destillation in einem Zustande zurückgewonnen werden, der seine sofortige Wiederverwendung zum Entwässern und Entfetten gestattet.

Demnach gestaltet sich die Entwässerung und Entfettung von Eiweißstoffen nach Viss derart, daß man z. B. frischgefälltes und abfilteriertes Kaseïn in einen Extraktionsapparat bringt, in dem das Kaseïn so lange mit Aceton warm oder kalt extrahiert wird, bis eine Probe fettfrei ist, und nur noch einen geringen Wassergehalt zeigt. Wer wie Verfasser solches frischgefällte Kaseïn öfters nach der älteren Methode mit Alkohol und Äther zu entwässern und zu entfetten gehabt hat, wird die Neuerung ganz zu würdigen wissen.

Schließlich sei angegeben, das Schwefelkohlenstoff besonders hohe Zahlen bei quantitativen Fettextraktionen gibt. Der Grund ist, daß er auch das ranzig gewordene Fett mit auszieht.

Extrahieren von Flüssigkeiten.

Im Abschnitt Ausschütteln (siehe deshalb auch dort) wiesen wir bereits darauf hin, daß das Extrahieren von Flüssigkeiten einen Ersatz für das Arbeiten mit dem Scheidetrichter bildet, und namentlich in Betracht kommt, wenn es sich um das quantitative Extrahieren kleiner Flüssigkeitsmengen handelt. Nur der zuletzt zu beschreibende Apparat eignet sich auch für größere Flüssigkeitsmengen. Die Anzahl der zu diesem Zwecke konstruierten Apparate ist geradezu Legion. Die hier folgenden werden aber für alle Zwecke ausreichen, zumal namentlich der zuletzt zu beschreibende für alle Arbeiten unter den ungünstigsten Bedingungen eingerichtet ist.

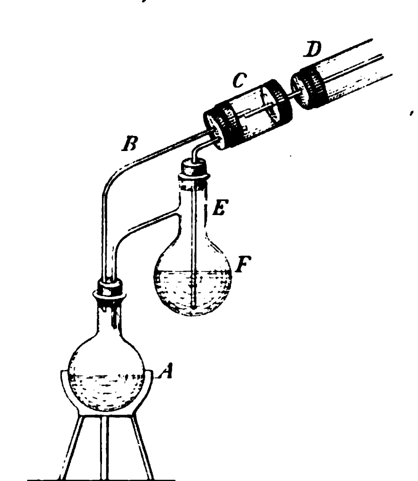


Fig. 78.
Extraktionsapparat nach Schwartz.

Beginnen wir mit dem Apparat von Schwartz, den man sich leicht selbst zusammensetzen kann. Bei ihm wird im Kolben A die Extraktionsflüssigkeit, welche leichter als Wasser ist, z. B. Äther zum Sieden gebracht, und geht ihr Dampf durch B nach dem Vorkühler C von besonderer, aus der Abbildung zu ersehender Form, an den sich der eigentliche Kühler D anschließt. Aus dem Vorkühler C läuft der verdichtete Äther durch eine am Boden der zu extrahierenden Flüssigkeit ausmündende Röhre E in den Rundkolben F, dessen seitlich angeschmolzenes und passend gebogenes Rohr ihn wieder nach A zurückführt, worauf das Spiel von neuem beginnt.

Sind noch kleinere Flüssigkeitsmengen quantitativ zu extrahieren, so bedient man sich des Apparats von VAN RYN.[1] Er ist zugleich so eingerichtet, daß man für die Extraktion einer Flüssigkeit die Wägung umgehen kann, indem an deren Stelle eine einfache Messung tritt. Er besteht aus einem weiten Glasrohr *A*, welches unten in ein schmäleres Röhrchen *B* endet, einem Rohre *C*, welches bei *a*, *b* und *c* eingeengt ist, und außerdem bei *c* vier gleich große Löcher hat. Auf der Verengerung bei *a* befindet sich ein Teilstrich, der von dem unteren Raume genau 20 ccm abteilt. Das Rohr *C* ruht mit angeschmolzenen Glasstückchen bei *e* und *f* im Rohre *A*. In das Rohr *C* wird ein Trichterrohr gehängt, welches fast bis auf den Boden von *C* reicht. Die Wirkung des Apparats ist nunmehr leicht verständlich. Die Flüssigkeit, welche extrahiert werden soll, wird mittels einer Pipette oder durch ein Trichterrohr in den Raum *x* gebracht. Die Ätherdämpfe, welche aus *K* aufsteigen, gehen durch *B*, erwärmen alsdann den Raum *x* und gehen weiter um *e*, bis in den Kühler *D*. Die Äthertropfen fallen in das Trichterrohr zurück, gehen durch die Flüssigkeit in *x*, sättigen sich dort mit einem Alkaloid, Fett usw., und steigen neben dem Trichterrohr in die Höhe, um durch die Löcher bei *c* wieder in das Kölbchen *K* hinunter zu fallen. Die Gewichtszunahme des leer gewogenen Kölbchens, nachdem die Extraktion beendigt, der Äther aus ihm abgedunstet, und der Kolbeninhalt durch genügend langes Stehen im heißen Trockenschrank oder im Exsikkator wasserfrei geworden ist, ergibt die Mengeder durch Extraktion aus der angewandten Flüssigkeit gewinnbaren Substanz.

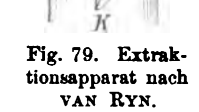


Fig. 79. Extraktionsapparat nach VAN RYN.

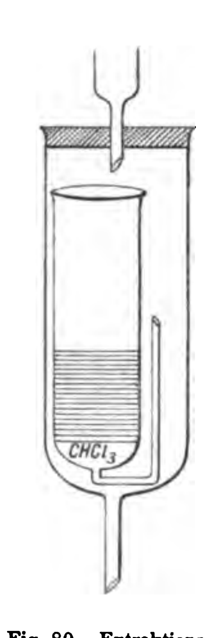


Fig. 80. Extraktionsapparat nach WINTER und BAUM.

Im Anschluß an diesen sehr handlichen Apparat für Extraktionsmittel, die leichter als Wasser sind, haben WINTER und BAUM[2] eine ähnlich einfache Vorrichtung für schwerere Extraktionsmittel angegeben. In einem längeren Vorstoß befindet sich das etwa 3 cm weite Extraktionsrohr, an dessen unterem Ende das Überlaufrohr für das Extraktionsmittel, bestehend aus einem nach aufwärts gebogenen Röhrchen von der ungefähren Weite des Heberrohrs am Soxhletapparat, angeschmolzen ist. Es hat etwa $^1/_3$ der Länge des Extraktionsrohres.

Der Vorstoß wird unten mit dem Kolben für das Extraktionsmittel, wie Chloroform usw., oben mit dem Kühler verbunden. Das Extraktionsrohr wird zuerst mit etwas Chloroform beschickt und darüber die zu extrahierende

[1] *B.* 28. 2387. — [2] *Ch. Z.* 1904. 1271.

Flüssigkeit geschichtet. Das im Kühler kondensierte Chloroform sinkt durch die Flüssigkeit, sie extrahierend, zu Boden, steigt im Überlaufrohr empor, läuft über und in den Kolben für das Extraktionsmittel zurück. Der Apparat ist von MUENCKE, Berlin, zu beziehen.

Weitere derartige Apparate sind z. B. von NEUMANN,[1] von TSCHERNJAK,[2] von PREGL[3] und von HAGEMANN[4] konstruiert worden. Des letzteren Abbildung, die wir in der Form, wie er am Stativ zu befestigen ist, PAUL ALTMANN-Berlin NW. verdanken, nebst seiner Beschreibung lassen wir hier folgen.

HAGEMANN bringt die zu extrahierende Flüssigkeit in den Behälter *A*, so daß sie denselben beispielsweise bis zum Niveau *a* anfüllt. Das Extraktionsmittel (gewöhnlich Äther) befindet sich im Kolben *B* und wird dort im Wasserbade zum Sieden erhitzt. Seine Dämpfe gelangen durch R_3 in eine aus Glas gefertigte, oben und seitlich mit vielen feinen Öffnungen versehene Spirale *S*, aus der sie in sehr feiner Verteilung in die zu extrahierende Flüssigkeit eintreten; sie kondensieren sich und steigen in Gestalt unzähliger kleiner Tröpfchen langsam in die Höhe. Oben sammelt sich allmählich eine Ätherschicht an, die, sobald sie die Höhe *b* erreicht hat, durch das Rohr R_1 selbsttätig in das Siedegefäß *B* zurückfließt.

Fig. 81. Apparat zum Extrahieren von Flüssigkeiten mittels Äther, Chloroform usw. und seine Befestigung am Stativ nach HAGEMANN.

Damit sich die Flüssigkeit in *A* nicht im Laufe des Betriebes auf die Siedetemperatur des Äthers erwärmen kann — dieses würde ein heftiges Aufwallen der ganzen Masse zur Folge haben, so daß außer der ätherischen Lösung auch wässerige Flüssigkeit in den Kolben *B* gelangen müßte — ist die Anbringung einer Kühlschlange *k* etwa von der in der Abbildung wiedergegebenen Form, unerläßlich. Eine andere Kondensationsvorrichtung für etwa

[1] *B.* 18 3061. — [2] *B.* 25. 3651. — [3] *Z. A.* 1903. 785. — [4] *B.* 26. 1975.

sich verflüchtigenden Äther ist, wie die Erfahrung lehrt, vollkommen überflüssig, da das Extraktionsgefäß A oben durch einen Kork, wenn auch nicht hermetisch, so doch in einer eine größere Luftzirkulation verhindernden Weise verschlossen werden kann, und daher der Verlust durch verdunstenden Äther ein minimaler ist.

Für das ordentliche Funktionieren des Apparats ist ein gleichmäßiges, ruhiges Sieden des Äthers in B erforderlich, worauf auch TSCHERNIAK besonders hinweist. Findet das Sieden nämlich nur stoßweise statt, so kann es passieren, daß der Druck im Siedegefäß zu groß wird, als daß er sich durch die feinen Öffnungen der Spirale ausgleichen könnte. Infolgedessen wird der Äther durch das Rohr R_1 in das Gefäß A geschleudert, fließt zwar nachher wieder zurück, jedoch verhindert dieser Vorgang eine gleichmäßige, rasche Extraktion.

Nach HAGEMANN erzielt man ein solches gleichmäßiges Sieden einfach durch ein in den Äther gegebenes etwa erbsengroßes Stückchen eines unglasierten porösen Tontellers, was Verfasser durchaus bestätigen kann. Andere legen 2 Glasperlen hinein. (Siehe auch den Abschnitt „Siedeverzug kochender Flüssigkeiten".)

Bei ordnungsgemäßem Gange der Extraktion stellt sich im Rohre R_1 eine Äthersäule in der Höhe ein, die dem hydrostatischen Drucke in der Flüssigkeit in A entspricht.

Da das Rohr R_1 im Korkverschluß K verschiebbar ist, läßt es sich in jeder beliebigen Höhe, und somit für beliebige Flüssigkeitsmengen fixieren. Die entsprechende Bewegung des Rohres R_2 erfolgt an der Stelle c, wo es in das etwas weitere Spiralansatzrohr R_3 eingeschoben ist.

Die Dichtung geschieht durch ein Stück übergezogenen weichen Gummischlauch, der nur so eng gewählt wird, daß sich das Rohr R_2 noch leicht verschieben läßt. Um einen vollständigen Abschluß des Gummis von den Ätherdämpfen zu bewirken, was übrigens in den meisten Fällen gar nicht nötig ist, bringt man zwischen die beiden Rohrwandungen einen Tropfen Wasser, der, durch Kapillarität festgehalten, den Zutritt der Ätherdämpfe zum Gummi völlig verhindert.

Der größeren Beweglichkeit halber empfiehlt es sich, das Rohr R_2 noch an einer anderen Stelle zu teilen und einen ähnlichen, auf der Abbildung nicht erst angegebenen Verschluß anzubringen.

Durch geringfügige Abänderungen läßt es sich ermöglichen, auch diesen Apparat für Extraktionsmittel, die spezifisch schwerer sind als die zu extrahierende Flüssigkeit, verwendbar zu machen.

Man stellt zu dem Zwecke die Spirale S in den oberen Teil der Flüssigkeit ein, bringt darüber einen Schlangenkühler an, schiebt über das Abflußrohr R_1 ein zweites, etwas weiteres, oben und unten offenes Rohr und gießt außerdem vor Beschickung des Ganzen etwas Extraktionsmittel, z. B. Chloroform, auf den Boden des Gefäßes A. In diesem Falle werden die Chloroformdämpfe zunächst nach oben geschleudert und fallen dann als kondensierte Tröpfchen zu Boden. Die sich unten ansammelnde Lösung steigt zwischen dem äußeren und inneren Rohr in die Höhe und fließt darauf bei passender Stellung von R_1 in das Siedegefäß zurück.

STEPHANI und BÖCKER[1] haben folgenden Apparat konstruiert, als sie öfters in die Lage kamen, in Wasser sehr lösliche Verbindungen durch Ausschütteln mit Chloroform aus starken Laugen oder hoch konzentrierten Salzlösungen herausarbeiten zu müssen. Häufig entstanden dabei Schwierigkeiten aller Art, wie schwer trennbare Emulsionen, oder es kristallisierten Salze aus und anderes mehr; kurz, es traten soviel Unannehmlichkeiten ein, daß sie sich die Mühe nahmen, einen Extraktionsapparat herzustellen, der nicht allein ein reinlicheres, sondern auch schnelleres und ausgiebigeres Arbeiten als die bis zum Jahre 1902 bekannten erlaubt.

Der gründlich ausprobierte Apparat ist im Prinzip ein Scheidetrichter, an und in den die einzelnen Teile angeordnet sind, und kann Verwendung finden: 1. bei der Extraktion von Flüssigkeiten mit spezifisch-schwereren Extraktionsmitteln; 2. bei der Extraktion von festen Körpern mit jedem beliebigen Extraktionsmittel.

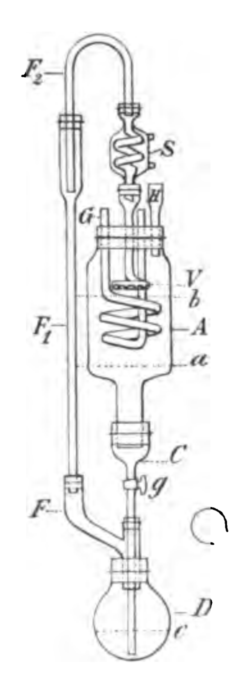


Fig. 82. Universalextraktionsapparat nach STEPHANI und BÖCKER.

Je nach Wahl des Gefäßes A kann er ohne Beeinträchtigung der Wirkung für beliebige Substanzmengen eingerichtet werden

Liegt der erste Fall vor, so wird bei geschlossenem Hahn g durch den Einfülltrichter H bis zum Niveau a Extraktionsmittel eingefüllt und darüber bis b die zu extrahierende Lösung geschichtet. Das Siedegefäß D ist mit dem Extraktionsmittel ungefähr bis zur Höhe c gefüllt. Wird letzteres zum Sieden erhitzt, so gehen die Dämpfe durch F, F_1 und F_2 in den Kühler S, wo sie verdichtet durch den Verteiler V (dessen Querschnitt Fig. 82 ebenfalls zeigt) verteilt werden.

Es erübrigt nur noch, um eine kontinuierliche Extraktion zu erzielen, den Hahn g so einzustellen, daß sich Zu- und Ablauf gleich bleiben, was leicht erreichbar ist. In den engen Hals von A kann ein wenig Glaswolle gebracht werden, die eventuell entstehende Emulsionen sofort beseitigt. Die Kühlschlange G dient dazu, die zu extrahierende Lösung von einer Erwärmung durch das Extraktionsmittel zu bewahren und gleichzeitig einen Verlust des letzteren zu vermeiden.

(Wird der Apparat zur Extraktion fester Substanzen benutzt, wozu er nach den Erfindern ebenfalls brauchbar ist, so wird die Kühlschlange G entfernt und der betreffende Körper bis b geschichtet und darauf, um eine gleichmäßige Verteilung des Lösungsmittels zu erzielen, einige Lagen Filtrierpapier ausgebreitet. Hierbei ist das Einsetzen der Glaswolle in den engen Hals von A unerläßlich, um das Mitreißen fester Partikelchen zu verhüten. Es steht nun frei, die Extraktion so vorzunehmen, daß die Substanz vollständig im Extraktionsmittel schwimmt oder daß dieses dieselbe nur durchrieselt. Im ersten Falle ist der Hahn so zu stellen, daß, nachdem die Substanz voll-

[1] *B.* 35. 2698.

ständig benetzt ist, sich wieder die Mengen der zu- und ablaufenden Flüssigkeit gleich bleiben, oder man läßt im zweiten Falle den Hahn *g* ganz geöffnet.)

Sollen Extraktionsmittel angewendet werden, die von Kork leicht durchgelassen werden, so kann man statt des Hahnrohres *c* einfach einen Durchlaßhahn eventuell mit oben angeblasener Kugel in den engen Hals von *A* einsetzen und zwar so, daß das in das Gefäß hineinragende Ende mit seiner Mündung ca. 1 cm über dem Kork steht. Kleine Mengen Quecksilber oder sonst einer passenden Substanz schützen dann diesen vor der Berührung mit dem Extraktionsmittel.

Kommt man in die Lage, schwer siedende und sich leicht verdichtende Mittel zur Extraktion verwenden zu müssen, so kann man über F_1 einen Kühlmantel schieben, durch den zwecks Erwärmung Wässerdämpfe geleitet werden.

Die einzelnen Dichtungen stellt man bei diesem Apparat am besten aus guten Korken her, da sie einesteils, wenn unbrauchbar geworden, leicht ersetzt werden können, andererseits aber auch die bequeme Erneuerung schadhaft gewordener Glasteile gestatten. Man wird sie nach STANEKS neuerem Vorschlag mit Zinnfolie überziehen.

Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß auch dieser Apparat erlaubt, jeder Zeit das Extraktionsmittel völlig abzulassen und neues zuzugeben, ohne die zu extrahierende Substanz entfernen zu müssen. Lieferant desselben ist DESAGA, Heidelberg.

Filtrieren und Auspressen von Niederschlägen.

Abhebern und Dekantieren.
Trichter. Faltenfilter. Rippentrichter.
Filtrieren unter Minderdruck.
Filtrieren unter Luftabschluß.
Heißwasser- und Heißdampftrichter.
Eistrichter.
Papier-, Glaswolle- und Asbestfilter.
Kolieren.
Auswaschen der Niederschläge.
Auspressen der Niederschläge.

Für das Filtrieren gelten im großen ganzen die von anorganischen Arbeiten her bekannten Verfahren. Da bei diesen aber das präparative Arbeiten im Verhältnis zum analytischen sehr zurücktritt, hat man in den organisch-chemischen Laboratorien, wo das Gegenteil der Fall ist, die Verfahren für erstere Zwecke allmählich weiter ausgebildet.

Abhebern und Dekantieren.

Man wird auch hier größere Mengen klarer Flüssigkeiten, die über schlecht filtrierenden Niederschlägen stehen, abhebern, und die Niederschläge durch Dekantieren auszuwaschen versuchen, bevor man sie aufs Filter bringt.

Nur haben gewöhnliche Heber, deren beide Enden nach unten sich öffnen, eine ziemlich stark saugende Kraft, welche, wenn man die Flüssigkeit wirklich möglichst vollständig vom Bodensatze abzuziehen sucht, stets zum Mitreißen eines Teils des Niederschlags führt. Biegt man aber das kürzere Ende des Hebers nach oben um, wie die Abbildungen eines einfachen und eines vollkommeneren Exemplars zeigen, so fällt diese Unannehmlichkeit fort. Man kann sogar ihren umgebogenen Teil vorsichtig in den Niederschlag einsenken, so daß die Öffnung *A* dicht über diesem liegt, und hat trotzdem kein Mitreißen des Niederschlags zu befürchten, wie die Erfahrung lehrt.

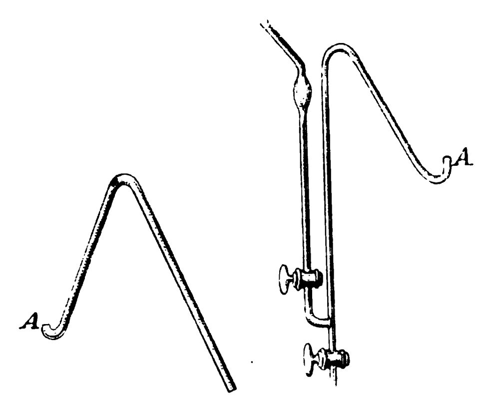


Fig. 83. Heber mit aufgebogenem Saugende.

Trichter. Faltenfilter. Rippentrichter.

Statt in gewöhnliche Trichter Papierfilter zu legen, kann man hier in vielen Fällen so verfahren, daß man in sie eine Glaskugel legt, und auf diese 1—2 cm hoch Seesand schüttet. Das Filtrieren pflegt sehr rasch vor sich zu gehen, und sollte sich das Filter verstopfen, so kann man die oberste Fläche des Sandes selbst bei gefülltem Trichter mit einem Spatel vorsichtig wegkratzen, um es von neuem zu beschleunigen. Den größten Teil der Substanz wird man frei von Sand aus dem Trichter bringen, den Rest trennt man von ihm durch Abschlemmen. Hat man es mit verhältnismäßig grobkörnigem Material, z. B. Kristallen in ihrer Mutterlauge zu tun, so kann man den Sand fortlassen.



Fig. 84. Halsloser Trichter mit Faltenfilter zum Filtrieren heißer Flüssigkeiten direkt auf ein Becherglas gesetzt.

Auch Faltenfilter wird man viel verwenden müssen. Hat man heißgesättigte Lösungen zu filtrieren, so legt man das Faltenfilter in Trichter ohne Hals. Man vermeidet dadurch das sonst fast stets infolge von Kristallausscheidung eintretende recht unerfreuliche Verstopfen dieses für die Filtration ganz überflüssigen Halses. Setzt man einen solchen kurzen Trichter auf ein nicht zu großes Becherglas, so wird man ihn mit der zu filtrierenden Lösung auch in einen passend erwärmten Trockenschrank stellen, und so die weiterhin zu beschreibenden Heißwassertrichter vermeiden können.

Faltenfilter haben außer der Unbequemlichkeit ihrer Herstellung auch den Nachteil leicht zu reißen. Man benutzt deshalb statt ihrer besser gerippte Trichter, in die man glatte Filter legt, wobei also die Form des Trichters dafür sorgt, daß die Hälfte ihrer Oberfläche als Filtrierfläche zur Geltung kommt. Von den gläsernen gerippten Trichtern hat Verfasser die nebenbei abgebildete Form *A* am schnellsten arbeitend ge-

funden; aber auch die Porzellantrichter *B* bewähren sich gut. Letztere können, da sie viel Wärme in sich aufspeichern also lange heiß bleiben, bei schnell filtrierenden Flüssigkeiten öfters den Heißwassertrichter (siehe weiterhin) ersparen. Sobald es sich um große Trichter handelt, tritt stets die Gefahr des Reißens der Spitze des Papierfilters infolge übermäßigen Drucks der hohen auf ihr lastenden Flüssigkeitssäule ein. Zur Vermeidung des Übelstandes legt man in die Öffnung eines großen Rippentrichters einen kleinen gewöhnlichen Trichter hinein, wodurch diese Gefahr beseitigt wird, indem jetzt die Spitze an ihm die nötige Unterstützung findet.

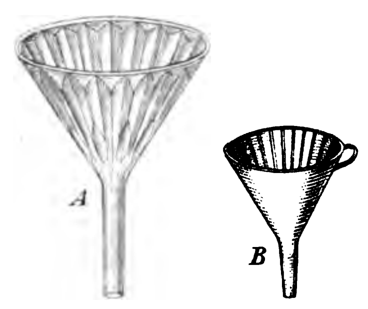


Fig. 85. Rippentrichter.

Filtrieren unter Minderdruck.

Das Filtrieren unter Verwendung von Minderdruck zur Beschleunigung des Vorgangs, sowie zur bequemeren Handhabung der Niederschläge, hat ebenfalls zu manchen Änderungen gegenüber dem Arbeiten mit anorganischen Niederschlägen für analytische Zwecke geführt. Doch konnte das Prinzip keine Änderungen mehr erleiden.

Schmidt[1] filtrierte eine ätherische mit nitrosen Dämpfen gesättigte Lösung durch Tuch unter Anwendung der Saugpumpe.

Da bei organischen Arbeiten oft die möglichst verlustlose Gewinnung auch geringer Filtratmengen von hohem Werte ist, liefern jetzt Bender & Hobein, München, Filtrierstutzen in Form und Größe der Reagenzgläser, welche auf einem Untersatz durch Federn festgehalten werden. Hierdurch ist das Hängenbleiben von viel Flüssigkeit im Gefäß, im Gegensatz zu den größeren eigentlichen Filtrierstutzen vermieden.

Bei den älteren Filtrierstutzen muß der Hals des Trichters durch einen Gummistopfen geführt werden, der seinerseits auf den Hals des Stutzens passen muß. Walter bewirkt den luftdichten Abschluß so, daß er auch den Hals des Filtrierstutzens trichterförmig formt. Nunmehr wird, wenn in diesem ein entsprechend großer Gummiring *A* liegt, jeder beliebige Trichter ohne weiteres auf ihn gesetzt werden können, worauf nach Anlassen der Pumpe die Dichtung durch den Luftdruck selbst erfolgt. Man hat hier also nicht nötig, den Gummistopfen in den Hals eines Stutzens hineinzudrücken, und was wichtiger ist, man kann nach Abstellung der Pumpe den gefüllten Trichter, ohne einen Zug ausüben zu müssen, durch den öfters Teile des Trichterinhalts herausgeschleudert werden, vom Stutzen wieder abheben. Nach Erlenmeyer[2] kann man aber auch mit bestem Erfolge an Stelle von Gummistopfen bei der Vakuumfiltration Gummikappen, wie sie z. B. zum Verschluß von Eisbeuteln im Handel sind, benutzen. Es ist nur nötig, mit Hilfe des Korkbohrers ein kreisrundes Loch einzustanzen. Darauf stülpt man sie über die Saugflasche, und nun lassen sich Trichter jeder Art, auch

[1] *B.* 34. 621. — [2] *Ch. Z.* 1904. 852.

Goochtiegel (siehe im Abschnitt Analyse), leicht in das Loch einer solchen Gummikappe einsetzen. Beim Anziehen der Luftpumpe legt sich der Gummi überall dicht an.

Um das auf dem Filter sich ansammelnde Material sich nicht in die Spitze des Trichters ziehen zu lassen, sowie zur Vergrößerung der Filterfläche, die immer beschleunigend wirken muß, legt man in die Trichter nach WITTS[1] Vorschlag Filterplatten von Porzellan, die reichlich mit Löchern versehen sind. Man bedeckt sie mit einem gewöhnlichen runden Filter.

BUCHNER[2] hat diese Platten mit dem Trichter zusammen aus Porzellan aus einem Stück herstellen lassen. Während die WITTschen Platten für kleinere Substanzmengen sich in den Glastrichtern sehr gut bewähren, zieht Verfasser für größere die BUCHNERsche Anordnung vor, bei der die Abdichtung von vornherein gegeben ist. Wir sehen einen solchen Filtriertrichter mit seinen geraden Wänden in Figur 89 abgebildet. Da hier die Porzellanmasse eine ziemlich große ist, bildet sie ein gutes Wärmereservoir. Stellt man einen solchen Filtriertrichter längere Zeit auf ein heißes Wasserbad oder in einen Wärmeschrank, so kann man ihn für nicht gar zu große zu filtrierende Mengen hernach geradezu nach Art eines Heißwassertrichters verwenden.

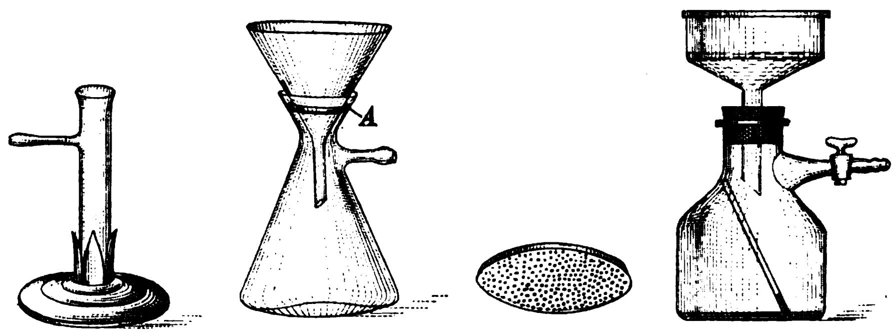


Fig. 86. Filtrierstutzen in Reagenzglasform.

Fig. 87. Filtrierstutzen mit trichterförmigem Hals nach WALTER.

Fig. 88. Filtrierplatte nach WITT.

Fig. 89. Filtrierstutzen mit Hahn nach BUCHNER u. WAHL.

Er ist hier auf einen Filtrierstutzen mit Hahn, wie ihn WAHL[3] vorgeschlagen hat, und wie ihn KÄHLER & MARTINI, Berlin, liefern, aufgesetzt. Der Vorteil dieses Hahns besteht in folgendem: Bei der gewöhnlich üblichen Filtriermethode muß die Saugpumpe, solange die Filtration vor sich geht, beständig das Vakuum aufrecht erhalten und kann zu keiner zweiten gleichzeitigen Filtration benutzt werden. Bei Anbringung des Hahns genügt es, sobald in der Flasche ein Vakuum vorhanden, ihn zu schließen, worauf die Filtrierpumpe zu weiteren Zwecken benutzt werden kann. Das zuverlässige Abdichten solcher Hähne ist uns vom Kapitel Destillieren her bekannt. Eine in die Flasche gebrachte Glasröhre, deren eines Ende geschlossen ist, ist beim perfekten Vakuum leer, während sie sich beim geringsten Luftzutritt mit dem Filtrat füllt, und so diesen anzeigt.

[1] *B.* 19. 918. — [2] *Ch. Z.* 1888. 1277. — [3] *Ch. Z.* 1897. 415.

Porzellantrichter von üblicher Form, in denen die WITTschen Platten gleich mit angebracht sind, hat HIRSCH empfohlen, auch sie bewähren sich in gleicher Weise.

BUDDÉUS (München) hat im Jahre 1905 an Stelle der WITTschen Platten, die noch einer Auflage von Filtrierpapier oder Asbest bedürfen, Filtrierscheiben aus säure- und alkalifestem Filtrierstein mit Asbestring empfohlen. Die Haltbarkeit dieser Scheiben soll eine fast unbegrenzte sein, da sie weder durch kalte noch heiße Säuren, Alkalien, stark oxydierende und ätzende Flüssigkeiten angegriffen werden. Eine Verstopfung soll nie stattfinden, da die Niederschläge auf der äußersten Oberfläche zurückgehalten werden. Die Reinigung der Scheiben erfolgt erforderlichenfalls durch Abbürsten der Oberfläche mit Wasser. Sie können sogar, ohne ihre Filtrierfähigkeit einzubüßen, schwach ausgeglüht werden, falls sie mit in allen Lösungsmitteln unlöslichen organischen Körpern verunreinigt sein sollten. Man kann dem Erfinder zufolge mit einer Scheibe alle nur möglichen Filtrationen vornehmen. Nitroprodukte, gelöste Alkalischmelzen, Chromat- und Permanganatoxydationen, Chlorzinkschmelzen usw. verursachen keine Schwierigkeiten mehr beim Filtrieren.



Fig. 90. Filtriersteinscheibe mit Asbestring nach BUDDÉUS.

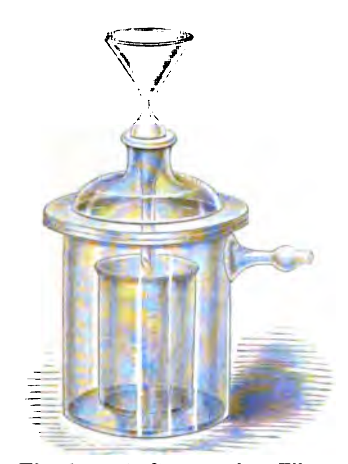


Fig. 91. Auffangen des Filtrats in einem Becherglase.

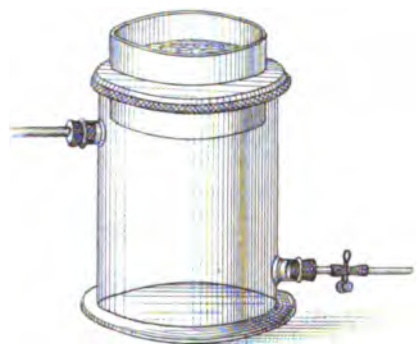


Fig. 92. Nutschapparat.

Wünscht man das Filtrat statt im Filtrierstutzen in einem Becherglase aufzufangen, so benutzt man einen im Deckel tubulierten Exsikkator, indem man in die Öffnung einen Trichter, sei es mittels Stopfens, sei es durch Einschleifen luftdicht einsetzt, so daß das Becherglas unter ihm zu stehen kommt.

Handelt es sich um größere Substanzmengen, als sich auf gewöhnlichen Filtern bewältigen lassen, so kann man sich der Nutschen bedienen, wie sie ebenfalls BUCHNER[1] zuerst für Laboratorien empfohlen hat. Sie bestehen

[1] *Ch. Z.* 1889. 95.

aus einem großen Porzellansieb (s. Fig. 92), welches auf einem doppelt tubulierten Glaszylinder aufgeschliffen ist. Die obere Tubulatur wird mit der Luftpumpe verbunden, während aus der unteren, nach Abstellung der Pumpe, das Filtrat von Zeit zu Zeit abgelassen werden kann. Verfasser hat jedoch gefunden, daß es schwer hält, auf die Dauer die so große Schliffläche zwischen dem Porzellansieb und dem Glaszylinder dicht zu halten.

In ganz anderer Weise hat PUKALL[1] die Frage der Filtration bei Minderdruck zu lösen versucht. Seine Filter bestehen nicht aus Papier sondern aus recht hart gebrannten porösen Tonflaschen, wie sie die Abbildung 93 wiedergibt. Sie sind aus so hartem Ton, daß Stahl ihre Oberfläche nicht ritzt, sondern sich an ihnen abschleift, weshalb ein Zerbrechen bei ihnen wenig zu befürchten ist. Die Filtration erfolgt hier von außen nach innen, indem das Filter *a* in das Becherglas *d* kommt. Die Verbindung mit der Vorlage *c* geschieht durch das Glasrohr *b*, das man durch eine Kautschukverbindung leichter beweglich machen kann. Nachdem man das System evakuiert hat, schließt man den Hahn *e*, und überläßt den Apparat etwa über Nacht sich selbst. Je nachdem der in der Flüssigkeit suspendierte Niederschlag sich an das Filter anlegt, geht die Filtration schneller oder langsamer vonstatten. Das Filtrat ist stets völlig klar, und es ist gleichgültig, ob die Flüssigkeit stark sauer oder stark alkalisch, ob sie heiß oder kalt ist. Das Auswaschen der Niederschläge macht keine Mühe, und sie selbst sind hernach leicht abnehmbar oder abspritzbar.

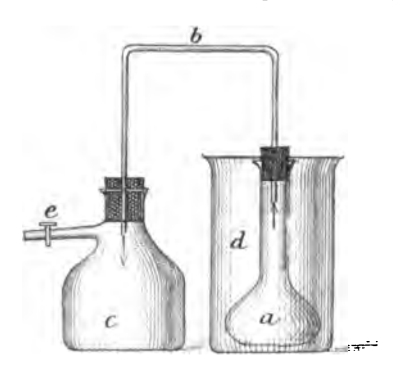


Fig. 93. Tonfilterflaschen nach PUKALL.

Filtrieren unter Luftabschluß.

Man hat öfters Flüssigkeiten zu filtrieren, die wegen hygroskopischer oder anderer Eigenschaften nicht mit der freien Luft in Berührung kommen sollen. Z. B. gilt dieses für ätherische Extrakte hygroskopischer Substanzen, wenn diese von irgend einem Trockenmittel zum Zwecke des Eindampfens abfiltriert werden sollen. Geschieht dies an freier Luft, so ist schon allein der hygroskopischen Eigenschaften des Äthers wegen eine beträchtliche Wasseranziehung nicht zu vermeiden. Abhilfe hiergegen bietet der Apparat von PIP[2]. Dadurch daß der breite Rand des in Fig. 94 wiedergegebenen Trichters sich nach oben wieder zu einem Tubus verengt, ist es möglich, diesen Trichter oben mit einem Stopfen zu verschließen. Dabei ist die Öffnung noch weit genug, um ein Faltenfilter bequem einführen zu können. Steckt man nun durch den Stopfen den Hals eines Scheidetrichters, welcher

[1] *B.* 26. 1059. — [2] *Ch. Z.* 1904. 818.

die zu filtrierende Flüssigkeit mitsamt dem etwaigen Trockenmittel enthält, so kann man vermittelst des Hahnes die Flüssigkeit beliebig rasch auf das Filter geben und so die ganze Filtration ohne Zutritt der äußeren Luft durchführen. Der lange Trichterhals gestattet die Einführung in Fraktionierkolben und so wird das kontinuierliche Eindampfen größerer Extraktmengen auf ein kleines Volumen ermöglicht.

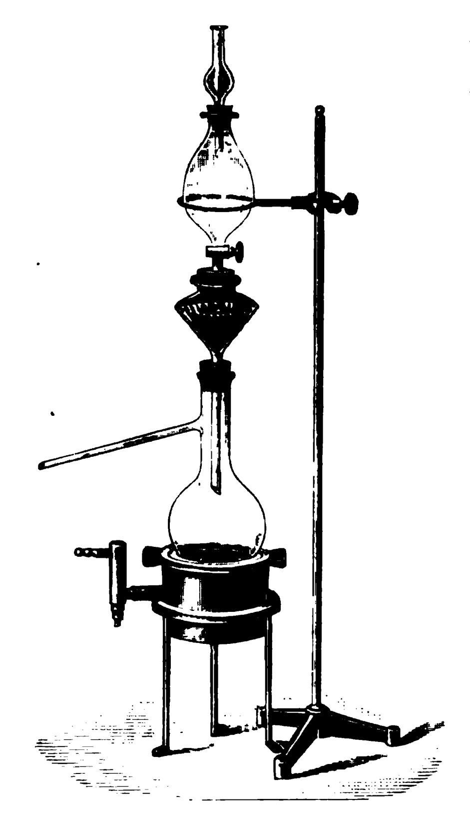


Fig. 94. Filtration unter Luftabschluß nach PIP.

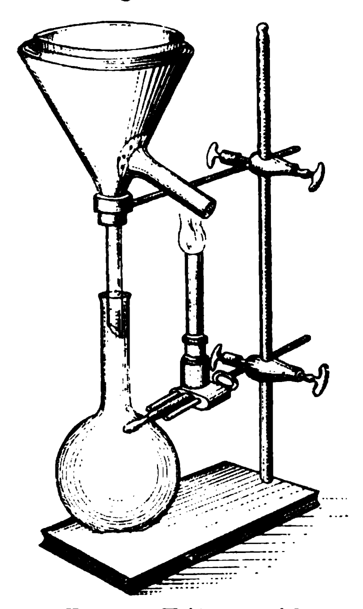


Fig. 95. Heißwassertrichter.

Heißwasser- und Heißdampftrichter.

Für heißgesättigte Flüssigkeiten, aus denen schon während des Erkaltens sich Kristalle auszuscheiden beginnen, ist es nötig, heiße Trichter anzuwenden, da sonst durch die Abkühlung in ihnen bereits das Kristallisieren beginnt und dadurch das Weiterfiltrieren unmöglich wird.

Ist die Menge der siedend zu filtrierenden Flüssigkeit gering, wie es meist bei Substanzen, die für die Elementaranalyse bestimmt sind, der Fall sein wird, so bedient man sich eines halslosen angewärmten Trichters mit eingelegtem Faltenfilter, wie es die vorangehende Fig. 84 wiedergibt. Bei etwas größeren Mengen reicht meist noch ein stark angewärmter porzellanener Filtriertrichter (siehe im vorangehenden) aus. In sonstigen Fällen bedient man sich des Heißwassertrichters, in der Art etwa, wie ihn Fig. 95 wiedergibt. Sehr häufig sind aber die zu filtrierenden Lösungen alkoholische oder sonst feuergefährliche, und daher ist es eine oft zu beobachtende Erscheinung, das Heißwasser-

trichter infolge der dicht neben ihnen stehenden Flamme kleine Brände in den Laboratorien verursachen. Man soll sich in solchen Fällen daher lieber der Heißdampftrichter von Bergami und Stange bedienen, wie sie zuerst Kähler und Martini-Berlin geliefert haben. Bei ihnen ist also die Wärmequelle durchgeleiteter Dampf, und jede Feuersgefahr ausgeschlossen. Aber die Temperatur des Dampfes muß, wenn der Dampftrichter seinen Zweck gut erfüllen soll, wesentlich höher sein, als die Temperatur der zu filtrierenden Lösung. Für wässerige Lösungen eignet sich daher Cumol, Siedepunkt 165°, für Anilin-, Phenol-, oder Nitrobenzollösungen verwendet man α-Bromnaphtalin, Siedepunkt 280°.

Die Notwendigkeit der Verwendung derartiger, nicht wie das Wasser in beliebiger Menge zur Verfügung stehender Flüssigkeiten hat es wünschenswert erscheinen lassen, den Dampferzeuger so mit dem Dampftrichter zu verbinden, daß der verdichtete Dampf wieder in ihn zurückfließt. Dem

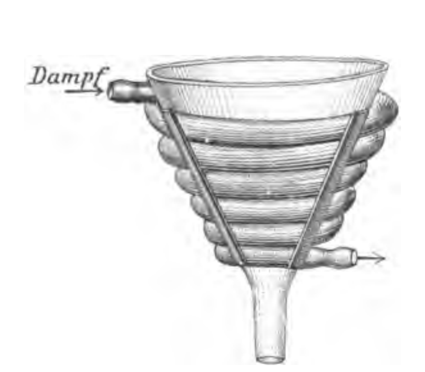


Fig. 96. Heißdampftrichter nach Bergami.

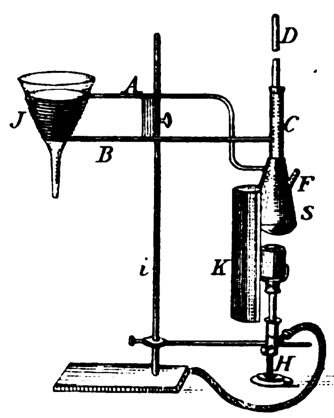


Fig. 97. Heißdampftrichter für hohe Temperaturen nach Paul.

entspricht die von Paul[1] angegebene Konstruktion, welche wir in Figur 97 abgebildet sehen. Im kupfernen Siedegefäß *S* wird durch den Brenner *H* die Heizflüssigkeit, deren Siedepunkt beliebig hoch liegen kann, zum Sieden erhitzt. Die Dämpfe steigen durch das Rohr *A* in die Trichterspirale *I*, umspülen den Trichter und gelangen in das Siedegefäß zurück, welches ein etwa 60 cm langes Glasrohr *D* als Luftkühler trägt. Der Schirm *K* trennt den Brenner vom Filtrat. Der Tubus *F* dient zum Füllen und Entleeren des Siedegefäßes. Indem ein andauernder Rückfluß des Materials stattfindet, kann man mit 30—50 ccm Siedematerial den Apparat beliebig lange in Tätigkeit halten.

Oft genug kommt es aber vor, daß auch bei Verwendung von Heißwasser- oder Heißdampftrichtern die Filtration, wenn sie langsam verläuft, nur ungenügend vonstatten geht, indem schließlich doch Verstopfung des Filters eintritt. Für solche Fälle bleibt wohl nichts anderes übrig, als den Trichter gut zugedeckt nebst einem Untersatz in einen hinreichend großen, auf die entsprechende Temperatur gebrachten Wärmeschrank zu stellen, um

[1] *B.* 25. 2209.

so der Flüssigkeit genügende Zeit zum Ablaufen zu lassen. Besondere Apparate für den Zweck für chemische Laboratorien sind bisher nicht konstruiert, und die in den bakteriologischen üblichen Dampfsterilisatoren, die ja diesem Zwecke dienen können, sind nur für wässerige Lösungen brauchbar.

Eistrichter.

Kommt man in die Lage, Blut und ähnliche leicht zersetzliche Flüssigkeiten filtrieren zu müssen, so wird man den Trichter in der abgebildeten Art, wie es SCHMIDT empfohlen hat, mit einer Kühlglocke umgeben, die man mit Eis oder einer Kältemischung füllt.



Fig. 98. Eistrichter nach SCHMIDT.

Papier-, Glaswolle- und Asbestfilter.

In allen Fällen, in welchen es möglich ist, benutzt man Papierfilter, doch kommen verschiedentlich Ausnahmen vor, in denen ihre Verwendung nicht angebracht ist. So in der Eiweißchemie. Manche Eiweißniederschläge haften z. B. nach ihrem völligen Auswaschen derart am Papier, daß sie, beim Herunternehmen von ihm, schließlich nicht frei von seinen Fasern zu erhalten, also in diesem Zustande nicht mehr für die Elementaranalyse geeignet sind. In derartigen Fällen wird man an Stelle des Papiers rundgeschnittene und wie Papier gefaltete Stücke von feinem weißen Seidentuch[1] in den Glastrichter legen.

Wenn hier die schließliche Beschaffenheit des Niederschlags die Ursache für die Unbrauchbarkeit von Papierfiltern ist, so hat sie natürlich weit öfter ihren Grund in der zu sauren oder zu alkalischen Beschaffenheit des zu Filtrierenden, welche die Benutzung von Papier geradezu unmöglich macht. Dazu sei bemerkt, daß für Papier schon nicht mehr geeignete alkalische Flüssigkeiten, wenn sie nicht zu stark alkalisch sind, sich oft noch seht gut durch Baumwollwatte filtrieren lassen.

In sonstigen Fällen verwendet man Glaswolle oder Asbest, von denen erstere schneller zu filtrieren pflegt. Den Asbest hat BERZELIUS[2] als Filtermaterial eingeführt.

Wenn man rohen Asbest ohne weiteres in den Trichter legt, macht sich meist eine sehr unerfreuliche Langsamkeit des Filtrierens geltend. Ganz so einfach, wie häufig angenommen wird, ist denn auch die Herstellung eines guten Asbestfilters durchaus nicht, sondern man hat dazu nach CASAMAYOR[3] folgender Art zu verfahren. Der Asbest wird durch ein grobes Drahtsieb gerieben, der durchfallende Teil auf einem feinen Sieb durch ausströmendes Wasser von den feinsten Partikelchen getrennt, der zurückbleibende Asbestbrei im Becherglas mit starker Salzsäure ausgekocht, auf einem Trichter mit durchlöchertem Platinkonus mit Wasser ausgewaschen und nach dem Trocknen in einem Porzellantiegel geglüht.

[1] *Z.* 19. 8. — [2] *Lehrbuch der Chemie* 1841. Bd. 10. 264. — [3] *Ar.* 1883. 377.

Nach WINDISCH[1] enthalten käufliche Asbeste bis zu 11 Prozent schon in heißem Wasser lösliche Bestandteile, die hauptsächlich aus wasserhaltigen Magnesium- und Calciumsilikaten bestehen sollen. Ein guter Filtrierasbest darf dagegen beim Kochen mit destilliertem Wasser und einigen Tropfen Phenolphtaleinlösung keine Spur einer Rotfärbung durch Alkaliabgabe hervorrufen.

LOHSE,[2] der sehr ausführliches auch in historischer Beziehung über Asbestfiltration mitteilt, empfiehlt Asbestfilterröhren von der Dicke eines Verbrennungsrohres anzuwenden, welches an einem Ende rund zugeschmolzen und mit einem Siebkranz von Löchern versehen ist. Das andere Ende ist kropfartig erweitert. Die Länge des Röhrchens betrage 12 cm, sein lichter Durchmesser 15 mm, der lichte Durchmesser des Kropfes 20 mm. Beim Filtrieren benutzt er eine Birne A, wie sie auch für GOOCHsche Tiegel (siehe deshalb im Abschnitt Analyse bei den Halogenbestimmungen) angewendet wird. Die Absaugeflasche empfiehlt er mit einer Volumteilung zu versehen. Der Apparat ist von HUGERSHOFF, Leipzig, zu beziehen.

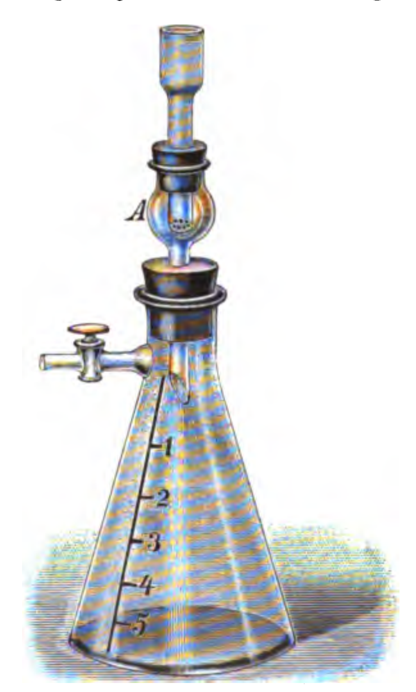


Fig. 99. Asbestfiltration nach LOHSE.

Kolleren.

Bei organischen Arbeiten kommen viele Niederschläge in größeren Mengen vor, die sich weder durch Dekantieren auswaschen, noch an der Pumpe absaugen lassen. In solchen Fällen koliert man die Flüssigkeit, was man nach GENTELE[3] in etwa folgender Art ausführt:

In den Saum quadratisch geschnittener Tücher läßt man starke, fest gedrehte Schnüre von Hanf einnähen, die etwa 30 cm aus dem Saum herausragen. An jeder Ecke des Tuches hat man dann zwei hervorragende Schnurenden.

Den zugehörigen Filterrahmen verfertigt man aus vier Holzlatten, die etwas länger sind, als die Seiten der Tücher. Diese Latten werden so zusammengesetzt, daß sie ein Viereck und an den vier Ecken Kreuze bilden, deren Enden über das Viereck hinausragen.

Beim Gebrauche bindet man das Tuch mit seinen Schnüren so auf, daß jede Ecke des Tuches eine Ecke des Rahmens trifft, indem die Schnüre um die Kreuzungsstellen der Latten geschlungen und befestigt werden.

Dieser Rahmen wird so auf irgend eine Art von Gestell gelegt, daß das Filtertuch frei hängt und ein Gefäß daruntergesetzt werden kann. Zum

---

[1] *Wochenschr. f. Brauerei.* 22. 48. — [2] *B.* 32. 2142.
[3] *Farbenfabrikation.* Stuttgart 1860.

Filtrieren werden die Tücher erst angenetzt, am besten, bevor sie aufgebunden werden. Dadurch ziehen sich die Maschen zusammen, und der Niederschlag läuft nicht so leicht durch.

Unter jedes Tuch stellt man ein Gefäß derart auf, daß die Spitze des Sackes, den es bildet, sich über diesem Gefäß befindet. Alsdann gibt man den zu filtrierenden Niederschlag auf das Tuch, das man mit Filtrierpapier bedecken kann. Da aber in diesem Falle das Papier aufzuschwimmen pflegt, ist es besser, auf dieses ein zweites Tuch zu legen. Diese letztere Methode dient auch in der Technik zum völligen Klarfiltrieren siedender Laugen. Man nimmt dort die Tücher quadratmetergroß, hat passende Spannvorrichtungen, und läßt die zwischen die Tücher gelegten Papierbogen sich mit ihren Rändern überragen, um schließlich völliges Klarfiltrieren sicher zu erzielen. Verfasser hat mit 3 derartigen nebeneinanderstehenden Filtern oft 10000 l siedende Blutlaugensalzlösung in $1^1/_2$ Stunden filtriert.[1] Das anfangs etwa trüb Durchlaufende wird wieder aufgegossen, bis das Filtrat nichts zu wünschen übrig läßt. Im Laboratorium beschleunigt man das Durchlaufen auch wohl dadurch, daß man mit einem Spatel den festen Brei von außen nach innen schiebt, so daß die Flüssigkeit wieder mit dem Tuch in Berührung kommt. Während man dies tut, wechselt man den Untersatz, weil das Filtrat nun wieder anfangs leicht trübe läuft.

Sollen Filtertücher längere Zeit vorhalten, so müssen sie nach jedesmaligem Gebrauch gut ausgewaschen werden.

In der Fabrikpraxis werden als Filtriervorrichtungen außerordentlich viel die Filterpressen benutzt. Während man im Laboratorium durch Verminderung des Luftdrucks höhstens zu einer Atmosphäre Druckwirkung gelangen kann, wird bei diesen das zu filtrierende Material mittels Druckpumpen zwischen große Filtrierflächen gepreßt. Dabei geht man bis zu 20 Atmosphären Druck, aber mit dem steigenden Druck vermehrt sich auch die Schwierigkeit des Abdichtens der zahlreichen Kammern. Die Verhältnisse liegen also ähnlich wie bei den Autoklaven (siehe im Abschnitt Einschlußröhren). Was Arbeiter in der Fabrik infolge jahrelanger Übung und Erfahrung leicht erreichen, wird dem noch nicht technisch beschäftigt gewesenen Chemiker sehr oft kaum glücken, namentlich, wenn die Apparate nach öfterem Gebrauche anfangen Reparaturen zu erfordern. Man hat auch Filterpressen für Laboratorien konstruiert, die wohl von allen im vorausgehenden genannten Firmen zu beziehen, aber aus dem angegebenen Grunde nicht sehr verbreitet sind. Das Arbeiten mit ihnen ergibt sich aus ihrer Konstruktion.

Auswaschen der Niederschläge.

In fast allen Fällen wird man Niederschläge, die sich in wässerigen Flüssigkeiten befinden, mit destilliertem Wasser auswaschen, alkoholische mit Alkohol usw.

Aber es soll nicht unerwähnt bleiben, daß beim Auswaschen einzelner in wässerigen Flüssigkeiten befindlicher Niederschläge das destillierte Wasser, falls es nicht der Prozeß geradezu erforderlich macht, mit Vorteil durch eine

[1] Siehe die Abbildung in Band VII S. 341 des „Buches der Erfindungen, Gewerbe und Industrien“.

schwache Salzlösung ersetzt wird, da feine Niederschläge dann viel weniger leicht mit durchs Filter gehen. So ging z. B., wie v. BAEYER[1] mitteilt, das bei einer Oxydation in alkalischer Lösung aus Kaliumpermanganat abgeschiedene Manganhyperoxydhydrat beim Auswaschen mit destilliertem Wasser mit durchs Koliertuch, doch hörte dieser Übelstand bei Benutzung von sodahaltigem Wasser sofort auf.

Da von der anorganischen Chemie her ja bekannt ist, daß z. B. Flußwasser, in welchem man Lehm aufschwemmt, nach wenigen Stunden durch Absetzen wieder geklärt ist, während, wenn das gleiche Quantum Lehm in der gleichen Menge destillierten Wassers aufgeschwemmt wird, dieses noch nach Tagen milchig getrübt erscheint, indem die feinsten Partikelchen sich so lange schwebend erhalten, hat die Erscheinung nichts auffallendes. Ähnliches Verhalten zeigt auch feinstes Ultramarin[2] beim Aufschlemmen.

Weiter gibt RITTHAUSEN[3] an, daß es die Gewinnung des Klebers aus Weizenmehl sehr erleichtert, wenn man das Mehl statt mit 70—80 % destilliertem Wasser mit ebensoviel hartem oder Gipswasser einteigt, indem hier beim nachherigen Auswaschen durch die im Wasser gelösten kohlensauren und schwefelsauren Erden die Auflösung und Wegspülung derjenigen Bestandteile des Mehles verhindert wird, welchen der Kleber die ihm eigentümliche Beschaffenheit verdankt.

Auspressen der Niederschläge.

Oft ist es erwünscht, einen an der Pumpe abgesogenen Niederschlag, oder einen solchen, der auf einem Koliertuch gut abgelaufen ist, durch Abpressen von der in ihm noch enthaltenen Flüssigkeit möglichst weiter zu befreien. Zu diesem Zwecke bediente man sich von immerher der verschiedenartigsten Pressen, die aber, da ihre Preßbacken aus Metall gefertigt waren, den Fehler hatten, leicht angegriffen zu werden. WITT[4] hat dann Pressen, wie sie nebenbei abgebildet und von KÄHLER & MARTINI, Berlin, beziehbar sind, herstellen lassen, deren Backen aus glasierter Porzellanmasse bestehen. Das Unterteil hat 250 mm im Quadrat und ist mit einer rings herumlaufenden Rinne versehen, welche die ablaufende Flüssigkeit auffängt, und wenn dieselbe reichlich ist, durch eine Schnauze ablaufen läßt. Das Oberteil bildet eine Pyramide von 155 mm im Quadrat und 85 mm Dicke, welche an ihrer abgestumpften Spitze von einer gußeisernen mit Kautschuk gefütterten Kappe gefaßt und umschlossen wird. Die Preßflächen beider Backen sind sauber geschliffen und mit Rinnen versehen, welche sich kreuzen und der aus dem Preßgut austretenden Flüssigkeit Abzug gewähren. Die beiden Backen liegen vollkommen frei in der Umfassung, so daß sie jederzeit herausgenommen

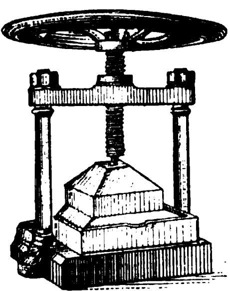


Fig. 100. Spindelpresse mit Porzellanbacken nach WITT.

[1] *Ann.* 245. 139. — [2] *Ch. Z.* 1905. 785.
[3] Die Eiweißkörper der Getreidearten. Bonn 1872. S. 4.
[4] *B.* 26. 1695.

und gereinigt werden können. Die von der Königlichen Porzellanmanufaktur Berlin gelieferten Porzellanbacken halten den sehr bedeutenden Druck der Spindelpresse aus, ohne zerdrückt zu werden.

Kristallisieren.

(Aussalzen.)

Kristallisieren aus heißen oder verdunstenden Flüssigkeiten.
Kristallisiermittel.
Auswahl der Kristallisiermittel.
Näheres über einzelne Kristallisiermittel.
Gewinnung der Kristalle aus den Lösungen und Mutterlaugen, sowie das Umkristallisieren.
Kristallisieren nahestehender Derivate.
Aussalzen.

Kristallisieren aus heißen oder verdunstenden Flüssigkeiten.

Die Überführung organischer Körper in Kristalle wird durch Lösen derselben in geeigneten Lösungsmitteln bewirkt. Diese sättigt man in den allermeisten Fällen, nachdem man sie zum Kochen erhitzt hat, mit der umzukristallisierenden Substanz, die sich beim Erkalten in Kristallen wieder ausscheidet.

Zur Erzielung größerer Kristalle muß man die Flüssigkeit sich langsam abkühlen lassen. Man kocht z. B. das Filtrat heißgesättigter Lösungen, die während des Filtrierens im untergestellten Becherglase bereits zu kristallisieren begannen, zur Wiederauflösung der Kristalle nochmals auf, setzt das Becherglas in das Wasser eines Wasserbades, das man passend erhitzt hat, also für wässerige Lösungen zum Sieden, für alkoholische auf 80° und so fort, und deckt das Ganze mit einem Tuche zu. Verfährt man auf diese Weise z. B. beim Umkristallisieren von 5 g roher Hippursäure aus siedendem Wasser, so kann man sie sogleich in 5—6 cm langen Kristallen erhalten.[1]

Öfters kristallisiert man auch aus leicht verdunstenden Lösungsmitteln, wie Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff um. Ihrem allmählichen Verschwinden entspricht die Ausscheidung der Kristalle.

Um aus heißen Lösungen mehr Kristalle zu erzielen, als sie bis zur Abkühlung auf Zimmertemperatur liefern, ist es oft vorteilhaft, sie selbst, oder ihre Mutterlauge nach Entfernung des ersten Kristallanschusses stark abzukühlen, ein technisch bekanntlich sehr ausgebildetes Verfahren. Man muß für diesen Zweck aber im Laboratorium nicht Wasser als Lösungsmittel wählen, damit kein Festwerden des Lösungsmittels eintrifft, sondern etwa Schwefelkohlenstoff, der bei —116° Alkohol von 95 Prozent der bei —130°,[2] Äther, der bei —117° Toluol, das —97° Chloroform, das bei —63°,[3] erstarrt.[4] Petroläther wird nicht einmal in flüssiger Luft fest.

---

[1] Eine Methode zur Gewinnung regelmäßiger Einzelkristalle von ganz besonderer Größe beschreibt Meyer (*Ar.* 1878. 312.)

[2] *Ar.* 1884. 93. — [3] *Am. Ch.* 26. 305. — [4] *B.* 10. 73.

Kältemischungen geben, worauf besonders hingewiesen sei, nur gute Kühlwirkung, wenn man durch beständiges Rühren die entstehenden wärmeren Schichten andauernd zerstört. Man verwendet etwa gleiche Teile Kochsalz und Schnee, die -17^0, Chlorcalcium und Schnee, die -48^0 liefern.

Hier ist Schnee als der eine Bestandteil empfohlen. Er ist aber bekanntlich selten zu haben, und man muß an seiner Stelle kleingeschlagenes Eis benutzen. Dieses ist nicht ganz so wirksam wie der feinverteilte Schnee und außerdem ist das gleichmäßige Zerkleinern von Eis nicht leicht zu erreichen, wenn man größere Stücke, wie es meist üblich ist, in ein Tuch wickelt, und sodann mit einem Hammer hinaufschlägt. Dieses war für SCHWALBE[1] Veranlassung eine Eismühle herstellen zu lassen, die von KÄHLER und MARTINI, Berlin, bezogen werden kann. Das Eis wird in dieselbe in groben Brocken von oben durch den Füllschacht aufgegeben und in diesem mittels eines gestielten Holzblockes mit mäßigem Druck gegen die Siebtrommel gepreßt. Die aufgebogenen Lochränder der Siebtrommel schaben das Eis von den groben Brocken ab; das Mehl fällt durch die Löcher der Trommel, teils direkt in einen Behälter *c*, teils in das Innere der Trommel. Der Auswerfer *a*, ein schräg zur Achse der Trommel gestelltes Blechstück, drängt das Eismehl aus dem Trommelinnern heraus. Aus dem Behälter *c* kann das Eismehl leicht durch Ausziehen des Schiebers *b* entleert werden, indem man ein Blech unterschiebt. Die volle Leistung der Mühle tritt erst ein, wenn die Wandungen der Mühle auf die Schmelztemperatur des Eises durchkühlt sind. Da die Wandungen aus dünnem Blech bestehen, ist die Durchkühlung nach wenigen Augenblicken beendet. Die Mühle liefert dann ein fast trockenes Eismehl, etwa 1 kg in 5—7 Min. Die Mühle läßt sich leicht auseinandernehmen, in ihren einzelnen Teilen daher leicht trocknen und so vor dem Verrosten schützen.

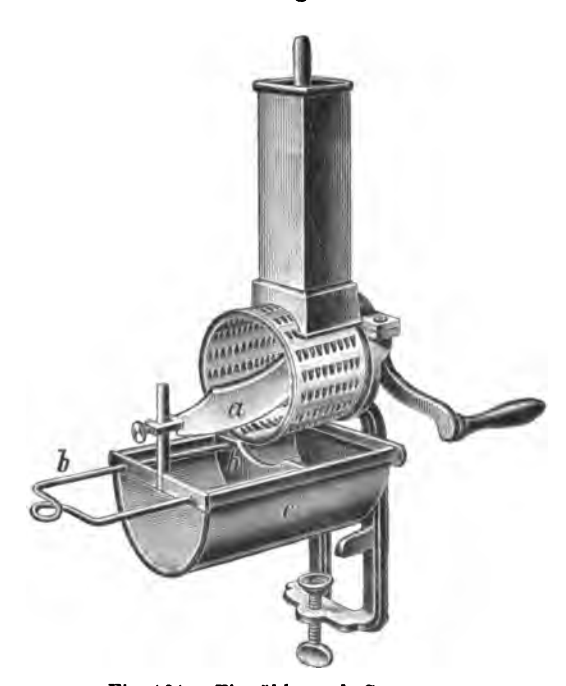


Fig. 101. Eismühle nach SCHWALBE.

Genügen die mit Schnee oder Eis erzielbaren Tieftemperaturen nicht, so wird man starre Kohlensäure mit Äther zu einem Brei anrühren, in welchen man das Gefäß setzt. Das gutgerührte Gemisch gibt eine Kälte von -80^0.

[1] *Ch. Z.* 1900. 397.

Bei Verwendung eines Vakuums kann man mit ihm bis -103^0 gelangen. Ausführliche Angaben über das Arbeiten bei solch niedrigen Temperaturen hat HEMPEL[1] gemacht. Da es nicht oft vorkommen wird, soll hier nur auf sie aufmerksam gemacht sein.

Ein sehr seltener Fall, dessen Auffinden wohl immer einem Zufall zu verdanken, ist es, wenn irgend ein indifferenter organischer Körper, der als solcher kaum zum Kristallisieren zu bringen ist, eine gut kristallisierende Doppelverbindung mit einem anorganischen Salz bildet. Dahin gehört der Traubenzucker, welcher wie CAILLOUD[2] im Jahre 1839 bei Untersuchung des Harns von Zuckerkranken fand, mit Kochsalz zusammen in zentimetergroßen Kristallen von der Formel $2\,C_6H_{12}O_6 + NaCl + H_2O$, die, wenn man sie aus ihrer konzentrierten Lösung mit Methylalkohol[3] ausfällt, in wasserfreiem Zustande erhalten werden, auskristallisiert. Nur auf diesem Wege ist es, bis FISCHER im Jahre 1885 die Osazone auffand, möglich gewesen, aus diabetischem Harn den Traubenzucker als solchen fest zu bekommen.

Weiter werden Kristalle auch durch Sublimation erhalten. Sonstige Methoden ihrer Gewinnung kommen bei organischen Körpern fast nie in Anwendung.

Kristallisiermittel.

Als Lösungsmittel für in den kristallisierten Zustand überzuführende Körper benutzt man etwa folgende oder passende Gemische von ihnen, die bei ihrer Verwendung im speziellen Falle vor allem der Bedingung genügen müssen, ohne chemische Einwirkung auf die umzukristallisierenden Stoffe zu sein:

Von anorganischen Mitteln kommen in Betracht:

Wasser, Salzsäure, Schwefelsäure,

von organischen Mitteln:

Aceton, Äther, Äthylalkohol, Amylalkohol,
Benzol,
Chloroform,
Essigester, Essigsäure,
Methylalkohol,
Nitrobenzol,
Petroläther, Phenol, Pyridin,
Schwefelkohlenstoff,
Toluol.

In nicht so zahlreichen Fällen gelangen die nachstehend benannten Lösungsmittel zur Anwendung. Manche von ihnen sind in gewissen Fällen die einzig zum Ziele führenden, und ihre Benutzung, die vielleicht auf den ersten Blick etwas gesuchtes hat, so daß ihre Nennung hier überflüssig scheint, war geradezu eine Notwendigkeit. Ihre Zahl ist in den 5 Jahren, die seit ihrer letzten Zusammenstellung verflossen sind, kaum mehr gestiegen.

---

[1] *B.* 31. 2993. — [2] *Ann.* 31. 195.
[3] *Ann.* 272. 165.

Äthylbenzoat,[1] Allylalkohol,[2] Ameisensäure,[3] Amylal,[4] Anilin,[5] Azobenzol,[6] Chinaldin,[7] Chinolin,[8] Kumol,[9] Dimethylanilin,[10] Epichlorhydrin,[11] Fluorwasserstoffsäure,[12] Glycerin,[13] Isobutylalkohol,[14] Kanadabalsam[15] oder Kolophonium,* Kresol, Methyläthylketon,[16] Naphtalin, Ölsäure,[17] Olivenöl,** Paraffin,[18] Petroleum,[19] Salpetersäure, Schweflige Säure,[20] Teeröl,[21] Terpentin,[22] Thiophen,[23] Xylol,[24] Walrat.[25]

Auswahl der Kristallisiermittel.

Wenn auch im großen ganzen ziemlich jedes Lösungsmittel für einen Körper, der überhaupt kristallisiert, für ihn zugleich Kristallisiermittel ist, so ist deswegen die Auswahl des geeignetsten immer näherer Überlegung wert. Siehe deshalb auch den Abschnitt „Lösungs- und Verdünnungsmittel“. Namentlich, wenn es sich um die Reinigung von Körpern auf diesem Wege, wie das ja meist der Zweck ist, handelt, kann ein Kristallisiermittel weit schneller als ein anderes oder womöglich überhaupt nur eins zum Ziele führen. Es gibt eben Fälle, wo Körper nur aus bestimmten Lösungsmitteln kristallisieren, aus anderen sich amorph und womöglich gar gallertartig ausscheiden.

In dieser Beziehung kann sich sogar Methylalkohol so verschieden vom Äthylalkohol zeigen, daß nur der erstere brauchbar, der letztere einfach unbrauchbar ist, wie die folgenden Beobachtungen zeigen. Schon 1840 beschrieb Wiggers[26] eine Pflanzenbase aus der amerikanischen Grießwurzel, die er nicht kristallisiert erhalten konnte. Unter dem Namen Bebeerinum purum ist sie lange als braunes Pulver in den Handel gekommen. Nach Scholtz[27] besteht dieses aus kristallisierbarem Bebeerin nebst reichlichem Oxydationsprodukt desselben. Er konnte aus dem Extrakt die Base ziemlich rein durch Äther extrahieren, aus dem sie aber nur als gelbes Pulver wieder erhalten wird. Sie löst sich leicht in Äthylalkohol, scheidet sich aber auch aus ihm amorph ab. Ebenso verhält sie sich gegen Chloroform und Aceton. Bei weiteren Versuchen zeigte sich im Jahre 1898, daß sie sich auch im Methylalkohol ganz wie im Äthylalkohol schon in der Kälte mit Leichtigkeit löst, aber während sie sich aus letzterem erst beim Verdunsten amorph wieder abscheidet, beginnt in der methylalkoholischen Lösung nach kaum einer Minute eine so lebhafte Kristallausscheidung, daß die Flüssigkeit nach kurzer Zeit in einen Kristallbrei verwandelt ist. Diese Kristalle schließen keinen Kristallmethylalkohol ein.

Als Beispiel für gallertartige Ausscheidung kristallisierbarer Körper seien die Beobachtungen Pawlewskis[28] mitgeteilt. Eine 1 prozentige Lösung von

---

[1] *B.* 31. 1278. — [2] *B.* 19. 373. — [3] *Ann.* 271. 266. — [4] *B.* 26. 439.
[5] *Ann.* 157. 367. — [6] *B.* 23. 184. — [7] *D. R. P.* 83046. — [8] *B.* 36. 3429.
[9] *B.* 17. 2812. — [10] *B.* 26. 1085 u. *D. R. P.* 73854. — [11] *Ch. Z.* 1897. 97.
[12] *B.* 12. 581. — [13] *D. R. P.* 46252. — [14] *B.* 20. 3275. — [15] *B.* 23. 1747.
[16] 36. 3179. — [17] *D. R. P.* 38417. — [18] *B.* 25. *R.* 488. — [19] *B.* 24. 2597.
[20] *D. R. P.* 68474. — [21] *B.* 24. *R.* 652. — [22] *Ann.* 66. 7. — [23] *B.* 26. 858.
[24] *B.* 25. *R.* 185. — [25] *B.* 4. 334. — [26] *Ann.* 33. 81.
[27] *Ar.* 236. 583 und 237. 199. — [28] *B.* 23. 327.

* Für Kristallisationserscheinungen unter dem Mikroskop.
** Dient auch meist als unschuldiges Lösungsmittel für Substanzen, die Tieren unter die Haut gespritzt werden sollen.

Paraffin in Benzol, bei 20° erhalten, erstarrt um 5—7° abgekühlt, zu einer gleichmäßigen Gallerte, die sich aus den Gefäßen nicht herausgießen läßt. Eine 2,2 prozentige Lösung in Benzol gibt beim Abkühlen eine so dicke Gallerte, daß sie einige Gramm Gewicht aushalten kann, ohne den Zusammenhang zu verlieren. Ähnlich verhalten sich die Lösungen in p-Xylol. Die Lösung von 3,53 g Paraffin in 100 g Chloroform bei 25—27° gibt beim Abkühlen bis 18° eine so konsistente Gallerte, daß sie 300 g Gewicht verträgt, ohne daß die Masse zusammengedrückt wird. Das hier ausgeschiedene Paraffin ist stark geschwollen, ähnlich der gekochten Stärke. Fast ebenso verhält sich auch Paraffin in Lösungen in Schwefelkohlenstoff und Terpentin. Am charakteristischsten jedoch verhält sich Paraffin dem Äther gegenüber. Dünne mit Hilfe eines Rasiermessers erhaltene Späne von Paraffin zerfallen nach dem Übergießen mit Äther und Mischen zu einem feinen Pulver, wobei ein Teil des Paraffins in Lösung übergeht. Nach 12—20 stündigem Stehen der Lösung und Abkühlung nur um 2° scheidet sich das Paraffin in Form stark geschwollener Flocken aus, dem Schleim oder einer Gallerte ganz ähnlich. Beim Ausscheiden des Paraffins aus den angeführten Lösungen kann man weder mit freiem Auge noch unter dem Mikroskop eine Spur von irgend einer Kristallisation bemerken. Anders jedoch verhält sich Paraffin der Essigsäure gegenüber. Diese Lösungen, ob gesättigt oder ungesättigt, scheiden bei der Abkühlung das Paraffin stets in Gestalt kleiner Schuppen oder Blättchen, die sich vollkommen vom Lösungsmittel trennen, ab. In diesem Falle konnte PAWLEWSKI in keiner Weise eine Gallerte erhalten. Selbst kochende essigsaure Lösungen scheiden beim Abkühlen das Paraffin in Schuppen aus.

Ein entsprechendes Verhalten anderer Körper verschiedenen Lösungsmitteln gegenüber beobachtete PATERNO.[1]

Näheres über einzelne Kristallisiermittel.

In dieser Abteilung finden wir Angaben über die einzelnen Kristallisiermittel, während der Gewinnung der Kristalle aus den Lösungen und Mutterlaugen sowie dem Umkristallisieren die nächste Abteilung des Abschnitts gewidmet ist.

Wasser, Salzsäure, Schwefelsäure.

Hat man Substanzen aus Wasser umzukristallisieren, auf die der Sauerstoff der Luft wirkt, die durch diesen z. B. gefärbt werden, wie es bei vielen Aminen der Fall ist, so setzt man dem Wasser etwas Schwefelwasserstoff zu.

Kristallwasser findet sich in den verschiedensten Verhältnissen, zu $^1/_6$ Molekül bei einzelnen Kohlenhydraten, zu $^2/_3$ Molekülen beim Phenyldihydro-β-naphtotriazin[2] usw. Solches Kristallwasser wird manchmal außerordentlich festgehalten, so verliert das Baryumsalz einer Akridonsulfosäure seine $1^1/_2$ Moleküle davon erst bei 220°.[3]

Sehr merkwürdig hinsichtlich des Kristallwassers ist auch das Verhalten der Citronensäure.[4] Dampft man nach WITTER ihre Lösung ein, bis die

---

[1] *Gaz. chim. ital.* 1889. 1. — [2] *B.* 24. 1003. — [3] *B.* 25. 1981. — [4] *B.* 25. 1159.

Temperatur auf 130° gestiegen ist, so kristallisiert wasserfreie Säure beim Erkalten aus, die beim Umkristallisieren auch aus kaltem Wasser immer wieder wasserfrei anschließt. Bringt man in die Lösung jedoch einen Kristall der gewöhnlichen kristallwasserhaltigen Citronensäure, so erhält man jetzt ein wasserhaltiges Präparat. Diese seltene Eigenschaft bleibt auch in den Bleisalzen erhalten, wie das Verhalten der aus ihnen wieder abgeschiedenen Säure beweist.

Heiße Salzsäure zeigt sich sehr brauchbar, weil sie, während sie das kristallisierende Hauptmaterial löst, viele Harze ungelöst läßt. So kristallisiert man aus ihr das rohe Paranitrophenol um, wobei alle die Harze, die ihm von der Darstellung her anhaften, ungelöst zurückbleiben; ebenso verhält es sich mit dem Metabromnitrophenol,[1] und dem Py-1,3-Dioxychinolin usw.[2]

Konzentrierte Schwefelsäure vermag da auszuhelfen, wo vielleicht alle anderen Kristallisationsmittel versagen. BAYER[3] erhielt z. B. mit ihrer Hilfe die Bichlorhydurilsäure in kristallisierter Form, als er sie in der konzentrierten Säure löste und durch vorsichtigen Wasserzusatz wieder ausfällte. Manche Sulfosäuren, die aus Wasser nur in Form von Harzen sich ausscheiden, kristallisieren mit Leichtigkeit aus verdünnter Schwefelsäure, wie es z. B. LÖNNIES[4] bei der γ-Sulfoisophtalsäure beobachtete.

Ameisensäure. Aceton. Äther. Äthylbenzoat.

Wenn auch Ameisensäure selbst nicht viel benutzt wird, so kommt doch neuerdings das Gemisch von Ameisensäure und Essigsäure mehr und mehr in Aufnahme. Ameisensäure allein und zwar konzentrierte vom spez. Gew. 1,2 ist aber z. B. nach ASHAN[5] das einzige Mittel, um Bromhexahydrobenzoesäure kristallisiert zu erhalten. Auch bewährt sie sich nach ihm besonders bei anderen mono- und dibromierten ähnlichen Säuren. Ein Gemisch aus gleichen Teilen Eisessig und konzentrierter Ameisensäure dient z. B. zum Umkristallisieren des Tetrabromids der p-Methylendihydrobenzoesäure.

Aceton ist als Kristallisiermittel wohl ebenso brauchbar wie der so viel verwendete Äther. Aber aus Aceton lassen sich durch Wasserzusatz gelöste Substanzen ausspritzen bzw. kann man Aceton mit Wasser mischen, und so seine lösende Kraft in Rücksicht auf das umzukristallisierende Material leicht modifizieren. Durch diese Eigenschaft ist es sogar dem Äther überlegen. Besonders reines Aceton erhält man dadurch, daß man es mehrere Male über Kaliumpermanganat[6] destilliert und hernach mit Kaliumkarbonat trocknet. Cholalsäure[7] vermag ein Molekül, Kamphersäure[8] ein halbes Molekül von ihm als Kristallaceton zu binden.

Der käufliche Äther reagiert gewöhnlich sauer.[9] Seine Reinigung geschieht einfach durch Schütteln mit Natronlauge. Der von dieser wieder

[1] *B.* 25. 552. — [2] *Ann.* 127. 26. — [3] *Ann.* 127. 26. — [4] *B.* 13. 704.
[5] *Ann.* 271. 266. — [6] *B.* 34. 501. — [7] *B.* 19. 373. — [8] *J. B.* 1897. 1. 104.
[9] *B.* 24. 1491.

abgehobene Äther wird hierauf noch einmal mit Wasser geschüttelt. Prüft man ihn nach langer Zeit wieder, so finden sich aber neuerdings Spuren Säuren in ihm. Die Darstellung von absolutem Äther finden wir im Abschnitt „Trocknen fester Körper usw.".

Ätherische Lösungen, aus denen man kristallographisch bestimmbare Kristalle gewinnen will, tut man gut, wenn man nicht von vornherein wasserfreien Äther angewandt hat, vor dem Verdunstenlassen mit Chorcalcium zu trocknen. Sonst haftet an den herausgenommenen Kristallen, wenn der ihnen noch anhaftende Rest des Äthers selbst im Exsikkator verdunstet, nach dessen Verdunsten das in jenem gelöst gewesene Wasser, das ihre spiegelnden Flächen blind, also zu Messungen untauglich zu machen pflegt.

Weiter sei erwähnt, daß Äther manche Körper aus Wasser auszukristallisieren veranlaßt, wenn man ihre Lösung mit ihm überschichtet. So erhält man die Glykocholsäure aus der Rindergalle der Tübinger Gegend[1] — die anderer Gegenden ist zu arm an ihr,[2] eine jener seltenen Erscheinungen, wo sich das Futter von so großer physiologischer Bedeutung erweist, — nach mehrtägigem Warten mühelos in Kristallen, wenn man diese Galle in einem Zylinder mit etwas Äther übergießt und auf je 20 ccm derselben 1 ccm konzentrierter reiner Salzsäure hinzugibt. Ihre Darstellung aus Galle, welche anderen Gegenden entstammt, ist dagegen eine höchst umständliche Arbeit.[3]

Schließlich sei angeführt, daß nach Wallach[4] die Salze der Fenchokarbonsäure mit schweren Metallen bei großer Schwerlöslichkeit in Wasser sich zum Teil in Lösungsmitteln lösen, von denen sonst solche Salze nicht aufgenommen zu werden pflegen, z. B. in trockenem Äther, Chloroform, Benzol.

Äther scheidet sich, wenn auch nicht gerade häufig als Kristalläther mit aus. So erhielten Fischer und Ziegler[5] Kristalle des Pseudoleukanilins, welche Kristalläther enthielten, und Fischer und Hepp[6] beobachteten, daß das Magdalarot beim Umkristallisieren aus absolutem Äther in Kristallen anschießt, die nach dem Trocknen im Vakuum Zahlen geben, die auf die Formel $C_{30}H_{20}N_4 + 1^1/_2$ Mol. Äther passen. Dieser Äther entweicht beim Erhitzen im Xylolbade, worauf der Rückstand der Formel $C_{30}H_{20}N_4$ entspricht. Auch Tellur- und Titantetrachlorid[7] scheiden sich mit 1 Mol. Kristalläther aus, was vielleicht zu seiner Herstellung in absolut reinem Zustande dienen kann.

Es mag nochmals darauf hingewiesen sein, daß bei der Destillation von Äther Explosionen vorkommen. Siehe näheres darüber im Abschnitt Ausschütteln.

Wenn auch Äther ganz allgemein als Kristallisier- und Verdünnungsmittel dient, wozu er wegen seiner Indifferenz so sehr geeignet ist, kommen doch auch Fälle vor, wo er in Reaktionen eingreift. Bei solchen Gelegenheiten muß man also auf ihn verzichten. So verhält es sich mit ihm in Gegenwart von Aluminiumchlorid, denn Jannasch[8] gibt als beste Darstellungsmethode für Hexaäthylbenzol, die Behandlung eines Benzol-Äthergemisches mit Aluminiumchlorid an. Auf dem gleichen Wege hat er[9] Phenole

---

[1] *J. pr. Ch.* 2. 25. 97. — [2] *M. Ch.* 3. 335. — [3] *Ann.* 65. 7. — [4] *Ann.* 300. 300.
[5] *B.* 13. 673. — [6] *Ann.* 286. 235. — [7] *B.* 30. 2829. — [8] *B.* 31. 1716.
[9] *B.* 32. 2391.

äthyliert. WEDEKIND[1] fand, daß, wenn man Benzoylchlorid mit Äther mischt, und wasserfreies sublimiertes Eisenchlorid zugibt, man 50 Prozent der Theorie an Benzoeester erhält. Ebenso fand DESCUDÉ,[2] daß, wenn auch Äther und Acetylchlorid für sich allein nicht miteinander reagieren, sich doch auf Chlorzinkzusatz Essigester bildet.

$$CH_3{-}COCl + C_2H_5{\cdot}O{\cdot}C_2H_5 = CH_3{-}COO{\cdot}C_2H_5 + C_2H_5Cl.$$

Die drei genannten Regenzien bewirken hier also nicht den sonst meist von ihnen herbeigeführten Vorgang der Salzsäure-, sondern den der Chloräthylabspaltung.

Äthylbenzoat ist in manchen Fällen ein recht brauchbares Kristallisiermittel. So diente es WILL[3] zum Umkristallisieren seines δ-Tetranitronaphtalins, welches in sonstigen organischen Lösungsmitteln kaum löslich ist, und außer diesem Agens nur noch aus höchst konzentrierter Salpetersäure umkristallisiert werden kann, und GABRIEL[4] kristallisierte Nitronaphtacenchinon aus ihm um.

Gelegentlich wirkt es aber nicht als Kristallisiermittel, sondern benzoyliert die zu reinigende Verbindung. So fanden KEHRNANN und MESSINGER[5] als eine allgemeine Eigenschaft der Monalkyl-Fluorindine, beim Kochen mit Benzoeester mehr oder weniger rasch in Benzoylderivate verwandelt zu werden, während sich Diphenyl-Fluorindin aus diesem Lösungsmittel unverändert umkristallisieren läßt. (Diese Reaktion ist also der Überführung des Benzoeesters in Benzamid durch Ammoniak analog, und erklärt sich hier durch die ziemlich stark basische Natur der Monalkyl-Fluorindine.)

(Hieran wollen wir anreihen, daß der in fast allen gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr schwerlösliche künstliche Moschus sich bis zu 20 Prozent in Benzylbenzoat[6] löst.)

Alkohole.

Methyl-, Äthyl-, Amylalkohol usw.

Das außer Wasser am meisten angewendete Kristallisiermittel ist der Äthylalkohol, wozu seine bequeme Zugänglichkeit und sein billiger Preis wohl von immerher beigetragen haben. Die Darstellung von absolutem Alkohol finden wir im Abschnitt „Trocknen fester Körper usw.“

Da aber der Methylalkohol im großen ganzen auf der Mittelstufe zwischen dem Wasser und dem Äthylalkohol steht, ist gerade er in vieler Beziehung weit brauchbarer als letzterer. Hierüber hat LOBRY DE BRUYN[7] Ausführliches mitgeteilt, wovon alles wichtige zu kennen in vielen Fällen sich nützlich erweisen wird. Wir finden es, sowie die vielen sonstigen Unterschiede im Verhalten zwischen Methyl- und Äthylalkohol im Abschnitt „Lösungs- und Verdünnungsmittel“.

---

[1] *B.* 34. 2081. — [2] *Cr.* 132. 1130. — [3] *B.* 28. 369. — [4] *B.* 31. 1278.
[5] *B.* 29. 1248. — [6] *Pharm. Ztg.* 49. 1083. — [7] *Z. P.* 10. 782 und *B.* 26. 268.

Das Arbeiten mit Äthylalkohol wird sich im allgemeinen ganz wie mit Wasser oder sonst einem Lösungsmittel gestalten. Man wird ihn auch mit Wasser gemischt verwenden, oder so verfahren, daß man die betreffende Substanz in 96 % Alkohol löst, eventuell filtriert, und dann zum Filtrat so viel fast siedendes Wasser setzt, bis sich eine Trübung zeigt, worauf man im Wasserbade, in welchem man die alkoholische Lösung erwärmte, erkalten läßt. Man tut nämlich stets gut, alkoholische Lösungen statt auf freiem Feuer im Wasserbade zu erwärmen. Auf dem Wasserbade dauert es wohl bedeutend länger, bis der Alkohol überhaupt ins Sieden gerät, aber über freiem Feuer riskiert man das Aufbrennen und den Verlust der Substanz.

Einzelne Körper sind in heißem und selbst verdünntem kalten Alkohol ziemlich gleich löslich, im Wasser aber unlöslich. Man kann sie daher oft so kristallisiert gewinnen, daß man die stark mit Wasser versetzte alkoholische Lösung auf dem Wasserbade eindampft, bis sie sich hier aus Mangel an Alkohol zu trüben beginnt, worauf man beim Erkalten Kristalle erhält. Manchmal darf nur Alkohol von ganz bestimmter Stärke angewandt werden. So kristallisiert nach KILIANI[1] das Digitonin mit größter Leichtigkeit aus 87 prozentigem Alkohol, während es sich aus stärkerem nur amorph, aus schwächerem weniger vollständig und ebenfalls zumeist amorph abscheidet.

Sogar noch vorsichtiger scheint man nach HERZFELD[2] bei der Kristallisation der Maltose verfahren zu müssen. Sie geht nämlich weit leichter vonstatten, wenn man die Lösung in heißem 80—85 % igem Alkohol einige Zeit in der Kälte im verschlossenem Gefäß stehen und dann erst den Alkohol verdunsten läßt. Es mag das daran liegen, daß die Maltose beim Erhitzen in eine zerfließliche Hydratform übergeht, welche sich erst bei längerem Stehen in der Kälte wieder in ihr Anhydrid verwandelt.

Beim choleinsauren Barium liegt, wie MYLIUS[3] gefunden, der merkwürdige Fall vor, daß es in absolutem Alkohol sowie in Wasser unlöslich ist, sich in verdünntem Alkohol aber mit großer Leichtigkeit löst.

Manche organisch sauren Natriumsalze sind nur so kristallisiert zu erhalten, daß man sie in absolutem Alkohol löst und die Lösung mit Äther fällt, worauf der Niederschlag im Laufe mehrerer Tage kristallinisch wird. Auf diese Art kommt man z. B., wie PLATNER[4] schon im Jahre 1844 gefunden, zur sogenannten kristallisierten Galle, bekanntlich ein Gemisch von tauro- und glycocholsaurem Natrium.

Auch mit Hilfe eines Gemisches von Wasser, Alkohol und Äther kann man viele Körper, die sich gern amorph ausscheiden, kristallisiert erhalten, eine Methode, die weniger in Benutzung ist, als sie es verdient. PARTHEIL[5] z. B. stellte das bromwasserstoffsaure Cytisin aus der konzentrierten wässerigen Lösung der Base durch Neutralisieren mit 25 prozentiger Bromwasserstoffsäure dar, und erhielt es aus dieser Flüssigkeit in Kristallen durch Zugabe von absolutem Alkohol und Überschichten mit Äther. Fügt man nach BAYER[6] zu einer alkoholischen Lösung von Cholalsäure Wasser bis zur bleibenden Trübung und gießt noch etwas Äther darauf, so kristallisiert sie in Drusen aus.

Es kommt auch vor, daß angesäuerter Alkohol dem neutralen vorzu-

---

[1] *B* 24. 339 und *Ar.* 1893. 461. — [2] *B.* 12. 2120. — [3] *B.* 20. 1970.
[4] *J. pr. Ch.* 11. 129. — [5] *B.* 24. 636. — [6] *Z.* 3. 303.

ziehen ist. Man bedient sich für diesen Zweck einiger Tropfen Eisessig usw. So galt das Koffeinsulfat für eine schwer darstellbare Verbindung, bis BIEDERMANN[1] fand, daß die Gewinnung dieses Salzes in kristallisierter Form mit überraschender Leichtigkeit gelingt, wenn man das Alkaloid in etwa der zehnfachen Menge heißen Alkohols, welcher mit Schwefelsäure bis zur stark sauren Reaktion versetzt ist, auflöst und hernach die Lösung längere Zeit an einem kühlen Orte stehen läßt.

Ebenso findet ammoniakhaltiger Alkohol Verwendung, so ist er nach HOFMEISTER[2] das beste Mittel zum Umkristallisieren vieler Aminosäuren wie des Leucins (Aminokapronsäure), Tyrosins (Aminohydroparakumarsäure). Doch wird man bei starken Aminosäuren leicht Ammoniumsalze erhalten können.

Nach NENCKI[3] kann das Parahämoglobin nur so in Kristallen erhalten werden, daß man es mit absolutem Alkohol, der bei 0° mit Ammoniak gesättigt ist, in einer verschlossenen Flasche schüttelt und dann die Lösung in eine flache Schale filtriert, so daß Alkohol und Ammoniak sich rasch verflüchtigen können. Es setzt sich dann am Boden ein Teil des Parahämoglobins als schwerer kristallinischer Niederschlag ab, während der Rest durch Berührung mit Luft zu Eiweiß und Hämatin oxydiert wird.

Selten esterifizieren sich organische Säuren bereits teilweise beim Kochen mit Alkohol. Als Gewinnungsmethode für Ester kommt das nicht viel in Betracht, nur stößt man manchmal auf diese Erscheinung beim Umkristallisieren von Säuren aus ihm. So verschwinden z. B. scheinbar sehr große Quantitäten Cholalsäure in den alkolischen Mutterlaugen, die man reichlich bei ihrem Umkristallisieren erhält. Sie gehen eben in den nicht mehr auskristallisierenden Äthylester über, wie Verfasser[4] gezeigt hat. Trifft man auf Säuren mit derartigen Eigenschaften, so verwendet man zum Umkristallisieren Aceton, Benzol usw., womit dieser Übelstand fortfällt. Er gibt namentlich zu großen Irrtümern bei Elementaranalysen Veranlassung, wenn der Ester hernach mit der Säure zusammen auskristalliert, wodurch deren Kohlenstoffgehalt zu hoch gefunden werden muß, was wieder zur Berechnung falscher Formeln für die analysierten Säuren führt, wie es z. B. bei der Dehydrocholsäure[5] vorgekommen ist. Die Beimischung von etwas Ester zur Säure nach dem Umkristallisieren aus Alkohol erkennt man daran, daß das Wiederauskristallisierte, obgleich es eine reine Säure sein soll, sich nicht mehr vollständig in Natriumkarbonatlösung löst.

GRAHAM hat zuerst beobachtet, daß Kristalle nicht nur Kristallwasser, sondern auch Kristallalkohol einschließen können. Im Laufe der Zeit hat man weiter gefunden, daß so ziemlich jedes Kristallisiermittel mit in die sich aus ihm ausscheidenden Kristalle in molekularer Menge eintreten kann. Beim Äther haben wir bereits solche Fälle kennen gelernt, die sich bei den weiter zu besprechenden Kristallisiermitteln sehr häufen werden. So wenig das heute auffällig erscheint, so groß war das Aufsehen bei den Zeitgenossen GRAHAMS, die die Beobachtung zum Teil sogar anfangs für falsch erklärten. Es kommen aber nicht nur Kristalle mit Kristallalkohol vor,

---

[1] *Ar.* 1883. 181. — [2] *Ann.* 189. 16. — [3] *A. Pth.* 20. 338. — [4] *Z.* 16. 497.
[5] *B.* 25. 805 und *B.* 14. 72.

wie z. B. die Cholalsäure $C_{24}H_{40}O_5 + C_2H_6O$, sondern HESSE hat in einem Nebenalkaloid des Chinins, dem Conchairamin[1] $C_{22}H_{26}N_2O_4 + H_2O + C_2H_6O$, einen Körper aufgefunden, welcher ein Molekül Kristallalkohol und ein Molekül Kristallwasser gleichzeitig einschließt. LIEBERMANN und CYBULSKI[2] fanden andererseits, daß Hygrinsäure auch aus Ätheralkohol umkristallisiert ihr Molekül Kristallwasser behält, ja letzteres leicht aus der Luft wieder aufnimmt. Nach HESSE[3] kristallisiert das Hydrobromid des Hyoscins wasserfrei aus absolutem Alkohol, mit $^1/_2$ Mol. H_2O aus 97 prozentigem, mit 1 Mol. H_2O aus 93 prozentigem und mit 2 Mol. H_2O aus 60—80 prozentigem Alkohol. Aus Wasser kristallisiert es mit 3 Mol. H_2O.

Nach WYROBOW[4] kristallisiert das bromwasserstoffsaure Cinchonidin aus absolutem Alkohol in der Zusammensetzung $C_{19}H_{22}N_2O.HBr + {}^1/_3H_2O + {}^1/_4C_2H_6O$ aus, kommen also in diesen aus absolutem Alkohol erhaltenen Kristallen auf je 12 Moleküle Salz 4 Moleküle Wasser und 3 Moleküle Äthylalkohol. Aber vielleicht läßt sich das auch ganz auf Alkokol berechnen, da doch $^1/_3$ Molekül H_2O gleich 6 ziemlich genau gleich $^1/_8$ Molekül C_2H_6O (46) ist.

Methylalkohol kann natürlich ebenfalls zum Umkristallisieren vieler Substanzen dienen.

Hat man Substanzen umzukristallisieren, die mit Ketonen reagieren — und die Anzahl dieser Körper ist bekanntlich sehr groß — so muß man bei Anwendung von Methylalkohol sich davon überzeugen, daß er acetonfrei[5] ist, damit man das umzukristallisierende Material nicht durch ein Kondensationsprodukt verunreinigt. Daß er sich dem Äthylalkohol überlegen erweisen kann, hörten wir Seite 150.

ERDMANN[6] benutzte zum Umkristallisieren von Nitrokatadichlornaphtalin ein Gemisch von Methylalkohol und Glycerin, nachdem ihm dessen Trennung von seinen Isomeren aus anderen Lösungsmitteln nicht gelingen wollte.

Auch Methylalkohol tritt wie Äthylalkohol in Kristalle ein, und so erhielt WYROBOW Kristalle von bromwasserstoffsaurem Cinchonidin $C_{19}H_{22}N_2O.HBr + CH_3.OH$, welche 1 Molekül Methylalkohol einschlossen. Auch das salzsaure Salz[7] des Narceïns kristallisiert mit einem Moleküll Methylalkohol $C_{23}H_{27}NO_8.HCl + CH_3.OH$.

Auch Allylalkohol verhält sich dementsprechend, so kristallisiert Cholalsäure[8] $C_{24}H_{40}O_5 + C_3H_6O$ mit einem Molekül von ihm.

Amylalkohol (s. auch S. 15) ist ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für sonst kaum kristallisiert zu erhaltende Verbindungen. So löste NIEMENTOWSKI[9] das in allem schwer lösliche m-Methyl-o-uraminobenzoyl in ihm, worauf es beim Erkalten in Nadeln wieder ausfiel.

Nach NENCKI[10] kristallisiert das aus den roten Blutkörperchen darstell-

---

[1] *Ann.* 225. 247. — [2] *B.* 28. 581. — [3] *J. pr. Ch.* 2. 64. 361.
[4] *Ann. Ch. Ph.* (7) 1. 45.
[5] Anmerkung. Man prüft auf Aceton, indem man die Flüssigkeit stark mit Wasser verdünnt, und einige Tropfen einer frisch bereiteten Lösung von Nitroprussidnatrium zufügt. Darauf tritt bei Anwesenheit von Aceton Rotfärbung ein, die auf Zusatz von Eisessig noch intensiver wird.
[6] *Ann.* 275. 258. — [7] *D. R. P.* 71797. — [8] *B.* 19. 373. — [9] *J. pr. Ch.* 148. 22.
[10] *A. Pth.* 20. 328.

bare salzsaure Hämin mit einem Molekül Kristallamylalkohol ($C_{32}H_{31}ClN_4FeO_3$) + $C_5H_{12}O$, während die Kristalle nach KÜSTER[1] nur halb so viel Amylalkohol einschließen.

Anilin. Anisol.

Anilin wird öfter als Kristallisiermittel benutzt als zumeist angenommen wird. So ist 1,4 Diaminoantrachinon in ihm gut löslich. Es kristallisiert daraus in bronzeglänzenden Kristallen, welche Kristallanilin[2] enthalten.

Nach HOUGOUNENG[3] verfährt man zur Reinigung von Phenylglukosazon so, daß man die mit kaltem Wasser gewaschene Verbindung zuerst aus Anisol und dann aus verdünntem Alkohol umkristallisiert.

GNEHM und KAUFLER[4] kristallisierten Methylenviolett aus Anisol um, wodurch im Gegensatz zu anderen Kristallisiermitteln, allzugroße Flüssigkeitsmengen vermieden werden konnten.

Benzol. Chinolin. Chloroform.

Wie LIEBERMANN und SEYEWETZ[5] gezeigt haben, enthält das Handelsbenzol (Siedepunkt 80—82°) etwa 0,2 bis 0,3 % Schwefelkohlenstoff, welcher beim Arbeiten mit gewissen Substanzen recht bedenkliche Nebenreaktionen bedingen kann. Man sollte ihn durch Abdestillieren des mit gesättigter alkoholischer Kalilauge gut durchgeschüttelten Benzols, welche jenen in das nicht flüchtige xanthogensaure Kalium überführt, entfernen können. Nach SCHWALBE[6] jedoch ist dieses Verfahren nicht quantitativ, und man erreicht seine vollkommene Entfernung nur durch Einleiten von feuchtem Ammoniakgas in das Benzol, wodurch der Schwefelkohlenstoff vollständig nach der Gleichung

$$CS_2 + 4NH_3 = CSN{-}NH_4 + (NH_4)_2S$$

in eine wasserlösliche Verbindung übergeführt wird.

Nach HALLER und MICHEL[7] soll man das Benzol zur Entfernung des Thiophens mit 0,5 —1 % Aluminiumchlorid erhitzen, es dann mit Soda waschen und destillieren. So gereinigtes Benzol gibt nicht die sogenannte Isatinreaktion, auch tritt beim Erhitzen mit Schwefelsäure keine Schwärzung ein.

Nach FARNSTEINER[8] geht trockenes ölsaures Barium beim Erwärmen mit Benzol nicht in Lösung. Auch auf Zusatz von absolutem Alkohol erfolgt seine Lösung sehr schwer beim Kochen. Dagegen löst es sich in Benzol, welches 5 % oder auch etwas weniger 95 prozentigen Alkohol enthält, beim Erwärmen sehr leicht, und kristallisiert beim Erkalten der Lösung aus. Erwärmt man trockenes ölsaures Barium mit Benzol und setzt etwas Wasser zu, so erfolgt ebenfalls leicht Lösung und nachherige Kristallisation. Ähnlich verhält sich das ölsaure Barium übrigens gegenüber Chloroform und Petroläther.

Das Benzol vermag als Kristallbenzol in Verbindungen einzutreten und kann in diesen sehr fest gebunden sein. So fand THRULAR,[9] das Thio-p-

---

[1] *B.* 27. 573. — [2] *D. R. P.* 135561. — [3] *J. B.* 1897. 1. 91. — [4] *B.* 37. 3032.
[5] *B.* 24. 788. — [6] *Farb.- u Textilind.* 3. 462. — [7] *B. Par.* 3. 15. 390.
[8] *Zeitschr. f. Nahrungsmittelchemie* 1899. 9. — [9] *B.* 20. 669.

tolylharnstoff seine 3 Moleküle Kristallbenzol noch nach vierstündigem Erhitzen auf 100—110° nicht ganz verloren hatte. LIEBERMANN und LIMPACH[1] hatten ψ-Tropin aus Benzol umkristallisiert und suchten durch Erwärmen auf 70° einen etwaigen Kristallbenzolgehalt zu ermitteln. Da aber das Gewicht infolge fortgesetzter Verflüchtigung von ψ-Tropin überhaupt nicht konstant wurde, überzeugten sie sich schließlich von der Abwesenheit des Kristallbenzols durch eine an frischen Kristallen vorgenommene Stickstoffbestimmung. KISHNER[2] teilt mit, daß Triphenylmethan Benzol derartig bindet, daß es dieses aus einer erwärmten Lösung, die etwas Benzol erhält, beim Auskristallisieren völlig fortnimmt, was er weiter dazu benutzte, um aus Hexahydrobenzol die letzen Anteile Benzol zu entfernen.

Was in Benzol schwer löslich ist, wird leichter in Toluol und noch leichter in Xylol löslich sein.

Die große Ähnlichkeit zwischen Benzol und Thiophen veranlaßte LIEBERMANN[3] Triphenylmethan $CH(C_6H_5)_3$ und ähnliche Körper auch aus letzterem umzukristallisieren. Die Triphenylmethankristalle $CH.(C_6H_5)_3 + C_4H_4S$ schließen ein Molekül von ihm als Kristallthiophen ein. Sie verwittern bald an der Luft.

Wie auch Chinolin als Kristallisiermittel in Betracht kommen kann, ersehen wir aus folgendem.

Indanthren[4] (siehe im Abschnitt Alkalischmelzen) ist in den meisten gebräuchlichen organischen Mitteln fast unlöslich. Es löst sich sehr schwer mit grünblauer Farbe in siedendem Anilin und Nitrobenzol, nämlich 1 Teil in etwa 5000 Teilen des letzteren, aber etwas leichter, etwa im Verhältnis 1:500, mit blauer Farbe in siedendem Chinolin und kristallisiert aus diesem in blauen, kupferglänzenden Nädelchen,[5] die in ihrem Aussehen an reinen Indigo erinnern.

Vom Chloroform wäre zu erwähnen, daß das Handelschloroform öfters etwas Alkohol enthält. Um es von ihm zu befreien, schüttelt man es entweder mit Wasser, oder läßt es längere Zeit mit Chlorcalcium stehen, daß den Alkohol bindet und zugleich entwässernd wirkt.

Nach GORDIN und MERRELL[6] können starke organische Basen bei langem Kochen das Chloroform nach Art der Kalilauge angreifen

$$4KOH + CHCl_3 = 3KCl + 2H_2O + HCOOK$$

so daß auch sie hierbei in salzsaure Salze übergehen. Sie haben dieses speziell beim Acetonberberin, als sie es 12 Stunden mit einem Gemisch von Alkohol und Chloroform kochten, festgestellt. Wahrscheinlich nach der Gleichung

$$4C_{20}H_{17}NO_4 \cdot C_3H_6O + CHCl_3 + 4H_2O = 3C_{20}H_{17}NO_4HCl + 2H_2O + C_{20}H_{17}NO_4HCOOH + C_3H_6O$$

waren 3 Mol. salzsaures und 1 Mol. ameisensaures Berberin entstanden, wobei die Ausbeute an ersterem 86 Prozent der Theorie erreichte. Es sei bemerkt, daß freies Berberin an der Luft Kohlensäure anzieht. Vielleicht zeigen daher so starke Basen wie Piperidin, das ebenfalls Kohlensäure anzieht, ähnliches

[1] *B.* 25. 927. — [2] *B.* 24. *R.* 559. — [3] *B.* 26. 853.
[4] *D. R. P.* 129845. — [5] *B.* 36. 3429. — [6] *Ar.* 239. 636.

Verhalten. Darauf daß das vielgebrauchte Phenylhydrazin dazu gehört, kommen wir noch zu Beginn des Abschnitts „Lösungs- und Verdünnungsmittel" zurück.

Kristallchloroform gehört zu den nicht seltenen Erscheinungen. Aber Chloroform ist wohl bis jetzt die einzige Flüssigkeit, die man in Form von Kristallchloroform in den chemisch reinen Zustand übergeführt hat, welches Verfahren selbst technisch verwertbar ist. Die von ANSCHÜTZ[1] herrührende Methode beruht darauf, daß das Salicylid mit dem Chloroform als $C_{32}H_{34} + 2\,CHCl_3$ auskristallisiert. Da nun keine der Verunreinigungen des Chloroforms in die Kristalle, die 33,24 Prozent Chloroform enthalten, mit übergeht, ist es, wenn man es hernach aus ihnen abdestilliert, sogleich chemisch rein. Dieser Weg mag auch zur absoluten Reinigung anderer nur flüssig zu erhaltender Verbindungen dienen können; eine Methode, die vielleicht eine große Zukunft hat. Selbst der gewöhnliche Äther ist noch nie in einem so reinen Zustande erhalten worden, wie es auf diesem Wege möglich sein muß. Namentlich für die Bestimmung der physikalischen Konstanten könnte sich wohl solcher Äther wertvoll erweisen.

Von weiteren Kristallchloroform enthaltenden Verbindungen seien folgende angeführt:

Das Triazin des Benzols[2] von der Formel $C_{27}H_{18}N_6$ kristallisiert mit einem Molekül, das Colchicin[3] mit 2 Mol. und das Leukoditoluylenchinoxalin[4] mit 1 Mol. Chloroform, welches aus dieser letzteren Verbindung erst bei 140° völlig entweicht. SCHMIDT[5] fand es im Berberinchloroform $C_{20}H_{17}NO_4CHCl_3$ so fest gebunden, daß er zweifelt, ob in diesem Körper eine durch einfache Addition entstandene, die Komponenten noch als solche enthaltende, Molekularverbindung vorliegt. Wie er später[6] fand, vermag denn auch wirklich diese Verbindung, wenn man sie in heißem Chloroform löst, noch ein weiteres Molekül Chloroform als normales Kristallchloroform $C_{20}H_{17}NO_4CHCl_3 + CHCl_3$ aufzunehmen.

Merkwürdig ist, daß nach OUDEMANS[7] im Gegensatz zu fast allen sonstigen Erfahrungen Cinchonin in einem Gemisch von Alkohol und Chloroform löslicher ist, als in jedem von ihnen allein.

Läßt sich der Gehalt an Kristallchloroform nicht durch den Gewichtsverlust bestimmen, den die Kristalle beim Erwärmen auf genügend hohe Temperatur erleiden, weil sich die Substanz bei dieser schon zersetzt, und so ein konstantes Gewicht des Rückstandes nicht zu erreichen ist, so wird man wie SCHMIEDEBERG[8] verfahren. Er kam so zu seinem Ziele, daß er das Kristallchloroform von Colchicinkristallen mit einem Dampfstrom aus der Base aus und in eine Röhre über glühenden chlorfreien Ätzkalk trieb, worauf er hernach in diesem den Chlorgehalt bestimmte.

Eisessig. Epichlorhydrin. Methyläthylketon.

Hat man Körper aus Eisessig oder Essigsäure umkristallisiert, so befreit man die Kristalle von den letzten Resten des anhaftenden Lösungs-

---

[1] *Ann.* 273. 77 und *D. R P.* 70614. — [2] *B.* 20. 325.
[3] *M. Ch.* 7. 571. — [4] *B.* 19. 776. — [5] *Ar.* 1887. 147. — [6] *Ar.* 1890. 625.
[7] *Ann.* 166. 74. — [8] *Dissert.* Dorpat 1866. S. 19.

mittels, indem man sie in einem Trockenrohr bei 100° im Luftstrom trocknet, oder im Vakuum neben Natronkalk[1] stehen läßt; aber es genügt auch, den Eisessig im nichtevakuierten Exsikkator neben Kalihydrat[2] verdunsten zu lassen. Kristallessigsäure fand LATSCHINOFF[3] bei der Choleinsäure $C_{24}H_{40}O_4 + C_2H_4O_2$. Auch Häminkristalle sollen sie einschließen können.[4]

PAWLEWSKI[5] diente das Epichlorhydrin zum Umkristallisieren von Paradinitrodiazoaminobenzol, welche Verbindung es sehr leicht löst.

BISCHOFFS Verfahren der Trennung der beiden Stereoformen des Dinitrostilbens war mühsam und mit Verlusten verbunden gewesen. Sehr geeignet ist aber nach THIELE und DIMROTH[6] in diesem Falle die Kristallisation aus Epichlorhydrin. Hierin ist das in weit überwiegender Menge entstehende höher schmelzende, nach BISCHOFF „trans" Dinitrostilben in der Hitze leicht, in der Kälte sehr schwer löslich, und schon durch einmaliges Kristallisieren rein vom Schmelzpunkt 191—192° zu erhalten, der sich beim Umkristallisieren aus beliebigen Lösungsmitteln nicht ändert.

DIELS und ABDERHALDEN[7] erhielten die durch Oxydation von Cholesterin mit alkalischer Bromlösung gewonnene nicht ganz leicht in den kristallisierten Zustand überführbare Säure $C_{20}H_{32}O_3$ schließlich durch Umkristallisieren aus Methyläthylketon rein.

Naphtalin. Nitrobenzol. Petroläther. Phenol.

Das Naphtalin hat WITT zum Umkristallisieren des sonst nicht kristallisiert zu erhaltenden $\alpha\beta$-Naphtazins benutzt. Er löste dieses im siedenden Kohlenwasserstoff und kochte den erkalteten Kuchen mit Alkohol aus, worauf das Azin kristallisiert zurückblieb. Auch in einem Patent[8] wird speziell mitgeteilt, daß das in den gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer lösliche Nitroalizarinblau sich aus Naphtalin umkristallisieren läßt.

Nitrobenzol diente GABRIEL[9] als Kristallisiermittel für Nitroäthindiphtalid, das aus diesem in derben Nadeln anschießt, und GRÄBE und PHILIPS[10] kristallisierten aus ihm, für sich allein oder gemischt mit Eisessig, einen Teil der Farbstoffe um, die bei der fortschreitenden Hydroxylierung des Alizarins, wenn dieses mit Schwefelsäure erhitzt wird (siehe im Abschnitt „Oxydieren"), erhalten werden.

Als Petroläther wird man am besten diejenigen Fraktionen des Handelsproduktes verwenden, welche im Wasserbade bei 60—70° überdestillieren.[11] WISLICENUS[12] nennt die nach oft wiederholtem Rektifizieren zwischen 33° und 39° vollkommen übergehenden Anteile des Petroläthers Petrolpentane, die zwischen 60° und 69° erhaltenen Petrolhexane.

Petroläther von verschiedenen Siedepunkten haben ein recht ver-

[1] *Ann.* 228. 303. — [2] *B.* 14. 1867. — [3] *B.* 20. 1046. — [4] *A. Pth.* 20. 328.
[5] *B.* 27. 1566. — [6] *B.* 28. 1412. — [7] *B.* 36. 3179. — [8] *D. R. P.* 59190.
[9] *B.* 19. 837. — [10] *B.* 24. 2298. — [11] *B.* 23. 142. — [12] *Ann.* 272. 19.

schiedenes Lösungsvermögen, so teilen TIEMANN und KRÜGER[1] mit, daß Dimethylhomophtalimid nur aus Petroläther vom Siedepunkt 60—80° umkristallisiert werden kann, während es im niedriger siedenden Ligroin unlöslich ist. Wahrscheinlich wird die lösende Kraft des Petroläthers ganz allgemein mit zunehmendem Siedepunkte steigen. Löst doch auch Toluol fast alles besser als Benzol, und in der Beziehung werden wohl die Homologieverhältnisse bei aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen von gleichem Einflusse sein.

Auch im Petroläther enthaltene Verunreinigungen können für Kristallisationen sehr schädlich sein, wie die Mitteilungen von NÖLTING und SCHWARZ[2] ergeben, welches rohes Trichinylmethan in möglichst wenig Benzol lösten und die Lösung mit unter 100° siedendem Ligroin versetzten. Sie mußten aber ein Ligroin anwenden, das sie durch Behandeln mit Schwefelsäure und Destillieren gereinigt hatten, da sie mit dem käuflichen Produkt nur Schmieren erhielten. Sobald der durch den Petroläther, den sie portionsweise zusetzten, hervorgerufene Niederschlag nicht mehr harzig erschien, filtrierten sie, setzten noch ein wenig weiteres Ligroin hinzu und ließen im Vakuum neben Paraffin und Schwefelsäure kristallisieren.

Phenol, welches ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für viele Stoffe ist, und gewiß viel zu wenig für Kristallisierzwecke verwendet wird, hat z. B. WITT[3] in folgender Weise verwandt, um Eurhodol, welches in allen bekannten Lösungsmitteln unlöslich war, kristallisiert zu erhalten. Er löste das Chlorhydrat der Base in Phenol und versetzte die auf 100° abgekühlte Lösung mit siedendem Alkohol, dem ganz wenig Anilin zugefügt war. Das Anilin sättigte die vorhandene Salzsäure ab, und es begann die Ausscheidung von in Nadeln kristallisierendem Eurhodol. Wir treffen hier zum ersten Male auf die Verwendung einer organischen Base an Stelle von Ammoniak, Kali oder Natron, deren Anwendung noch gegenwärtig in solchen Fällen fast die allein übliche ist. Ausführliches über den Vorteil, den die Benutzung solcher organischen Basen haben kann, finden wir im speziellen Teil des Buches im Abschnitt „Darstellung von Salzen".

Phenol vermag sich als Kristallphenol mit auszuscheiden, dies ist z. B. beim Harnstoff[4] und bei der Cholalsäure[5] beobachtet. Beim Nitrosodimethylanilin[6] kommt auf 2 Mol. der Nitrosoverbindung 1 Mol. Kristallphenol, welches beim längeren Erhitzen auf 70° bereits völlig entweicht, und Hexamethylenamin[7] kristallisiert mit 3 Mol. Phenol $C_6H_{12}N_4 + 3C_6H_5.OH$.

Das den Kristallen nach dem Herausnehmen aus der Mutterlauge anhängende Phenol entfernt man durch Waschen mit Alkohol.

Pyridin. Schwefelkohlenstoff. Toluol.

Pyridin, welches ein sehr brauchbares Kristallisiermittel ist, ist z. B. nach BÖTTIGER[8] ein besonders für die Klasse der gechlorten Benzidin- und Tolidinderivate, welche in den sonstigen Lösungsmitteln kaum löslich sind, geeignetes Kristallisiermittel.

[1] *B.* 26. 2687. — [2] *B.* 24. 1606. — [3] *B.* 19. 2791. — [4] *Ar.* 1886. 625.
[5] *B.* 20. 3278. — [6] *B.* 8. 618. — [7] *Ann.* 272. 280. — [8] *Dissert.* Jena. 1891.

Die Reinigung und optische Untersuchung der Osazone wird oft durch ihre geringe Löslichkeit in den gebräuchlichen Solventien erschwert. Durch Anwendung von Pyridin als Lösungsmittel, gelingt es aber nach NEUBERG[1] in den meisten Fällen, die erwähnten Schwierigkeiten zu beheben. Die Löslichkeit in Pyridin scheint eine gemeinsame Eigenschaft aller Osazone zu sein. 1 g Pyridin nimmt z. B. in der Kälte ungefähr 0,25 g, bei seinem Siedepunkt etwa 0,6 g Phenylglukosazon auf. Bei dieser erheblichen Löslichkeit und einer häufig vorhandenen Neigung zur Übersättigung läßt sich eine direkte Kristallisation aus reinem Pyridin bei kleinen Mengen überhaupt nicht bewerkstelligen; dagegen läßt sich eine Reinigung auf einem der folgenden Wege ausführen. Schon ein geringer Pyridinzusatz erhöht stark die Löslichkeit von Osazonen in allen in Frage kommenden Solventien, wie Wasser, Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Essigester, Chloroform usw. und durch geeignete Mischungsverhältnisse lassen sich leicht die günstigsten Bedingungen für das Umkristallisieren selbst sehr schwer löslicher Osazone schaffen. In jeder Beziehung ebenso verhalten sich die Hydrazone und Hydrazide. Die große Aufnahmefähigkeit des Pyridins für Osazone legt es nahe, sich desselben auch als Lösungsmittel für diese Verbindungen bei der Untersuchung ihres optischen Verhaltens zu polarisiertem Licht zu bedienen. Da die mit Pyridin gereinigten Osazone, namentlich die mit Wasser und Ligroin gefällten, sich durch eine helle Farbennuance auszeichnen, liegen hier die Verhältnisse besonders günstig. Doch weisen die Lösungen in reinem Pyridin nach NEUBERG nicht immer die größte Drehung auf.

Schwefelkohlenstoff ist ein in sehr vielen Fällen brauchbares Kristallisiermittel.

ARCTOWSKI,[2] der die verschiedenen Reinigungsmethoden, die für Schwefelkohlenstoff in Vorschlag gekommen sind, geprüft hat, hat sich schließlich nur noch der Methode von SIDOT[3] bedient. Sie besteht einfach darin, daß man den Schwefelkohlenstoff gründlich mit Quecksilber durchschüttelt und hernach destilliert. Hat man sorgfältig durchgeschüttelt und destilliert, so erhält man leicht ein Produkt von absoluter Reinheit. Dabei ist es vorteilhaft, nur geringe Quantitäten Flüssigkeit bei Gegenwart ziemlich beträchtlicher Quecksilbermengen in einer nur zur Hälfte angefüllten Flasche zu schütteln. Diese Operation muß so lange fortgesetzt werden, bis aller starkätherische Geruch verschwunden ist. Dann dekantiert man und unterwirft die trübe Flüssigkeit einer langsamen Destillation. Das so erhaltene Produkt kann nicht längere Zeit in größeren Mengen, sogar über Quecksilber und vor Luft und Licht geschützt aufbewahrt werden. Stets treten wieder Zersetzungen auf. Deshalb ist es vorzuziehen, das Präparat bei Bedarf stets frisch darzustellen.

In sehr seltenen Fällen wird Schwefelkohlenstoff nicht indifferentes Lösungsmittel sein sondern in die Reaktion eingreifen. Dieses tritt z. B. ein, wenn man auf in Schwefelkohlenstoff suspendierten trocknen Natriummalonester Brom wirken läßt. Hier entsteht unter Bildung von Bromschwefel nach der Gleichung[4]

$$2\,C_7H_{11}O_4Na + 2\,CS_2 + 2\,Br_2 = C_{16}H_{22}S_2O_8 + 2\,NaBr + SBr_2$$

[1] *B.* 32. 3384 und 35. 2631. — [2] *Zeitschr. f. anorg. Ch.* 6. 257.
[3] *Cr.* 69. 1303. — [4] *B.* 33. 2041.

statt Acetylentetrakarbonester ein schwefelhaltiger Körper. Arbeitet man aber statt mit Brom mit Jod, so verläuft die Reaktion normal.

Hinsichtlich des Toluols, das, wie schon im vorangehenden erwähnt war, so vieles löst, ist zu bemerken, daß nach STAEDEL[1] selbst das reinste käufliche Produkt manchmal zu Schmierenbildung Veranlassung gibt. Diese unangenehme Nebeneigenschaft verliert es, wenn man es vor der Benutzung einige Male mit konzentrierter Salzsäure, und dann auch noch einige Male mit wenig konzentrierter Schwefelsäure schüttelt, hierauf mit Wasser wäscht, trocknet und destilliert. Durch diese Behandlung wird es nämlich von einem Gehalt an Pyrrol und Thiotolen befreit.

Flüssiges schwefligsaures Gas, flüssiges Ammoniakgas. (Reinigung des Anthracens.)

Wenn wir hier zum Schlusse der Besprechung einzelner für die Zwecke der Kristallisation geeigneter Lösungsmittel auf flüssiges schwefligsaures und Ammoniakgas und die Reinigung des Anthracens näher eingehen, so hat das seinen Grund im folgendem:

Das vorliegende Werk stellt sich doch nicht die Aufgabe, ein Unterrichtsbuch für Anfänger zur Ausübung einiger Übungsaufgaben zu sein; dafür geeignete sehr bequeme Zusammenstellungen sind ja von anderen Seiten mehrfach geliefert worden. In ihm handelt es sich stets nicht grade um den einzelnen bereits untersuchten Fall, sondern weit mehr darum, ob durch passende Anwendung und namentlich durch eine entsprechende Abänderung, mit der die spezielle Begabung des Einzelnen wieder uneingeschränkt einsetzt, auf bereits Bekanntem fußend, ein Ziel leichter erreicht werden kann; als wenn der nach neuem strebende, ohne Kenntnis des auf dem betreffenden Gebiete bereits erreichten, immer wieder von vorne anzufangen hat. Denn es ist nicht möglich, im gegebenen Falle erst aus der Literatur etwaiges brauchbare aufsuchen zu wollen, zumal dieses Brauchbare sich oft in einer Arbeit findet, die in absolut keinem Zusammenhange mit der neuen Aufgabe steht.

Dazu kommt weiter, daß, worauf schon in der Vorrede hingedeutet wurde, die Patentliteratur in sehr vielen wissenschaftlichen Laboratorien gegenwärtig immer noch in sehr geringem Maße bekannt ist. Grade in ihr muß aber vieles ausgezeichnete vorhanden sein. In den Fabriken wiederholen sich eine Menge chemischer Umsetzungen täglich, ja vielmals täglich und dazu im größten Maßstabe. Jahraus, jahrein sehen eine bedeutende Anzahl aufs beste vorgebildeter hochbegabter Chemiker Reaktionen vor sich gehen, die der Verbesserung zugänglich scheinen, welche herauszufinden eine oft sehr lohnende Aufgabe ist. So finden wir dort denn auch manchesmal Mittel herangezogen, zu denen man im rein wissenschaftlichen Laboratorien, obgleich sie hernach auch für diese von großen Wert sein können, kaum greifen wird, da in ihnen Zeit und Kosten im großen Ganzen in den Hintergrund treten und jedenfalls nichts maßgebendes sind. Verfolgt man aber die Entwicklung einer auf

[1] *Ann.* 283. 165.

diesem Wege zur allmählichen Vervollkommnung gebrachten Arbeitsmethode an der Hand der auf sie bezüglichen Patente, so wird sie recht anregend wirken können. An vielen Stellen des Buches, namentlich im speziellen Teil, werden wir auf weitere derartige Fälle stoßen; hier, wo sich das erstemal dazu Gelegenheit bietet, einen verhältnismäßig recht einfachen Verlauf der praktischen Ausgestaltung einer Arbeitsmethode kennen zu lernen, sollte die Darlegung der Gründe, welche den Verfasser zur Aufnahme der historischen Entwicklung solcher einzelnen Methoden in ihrer ganzen zeitlichen Reihenfolge veranlaßt haben, nicht übergangen werden.

Die völlige chemische Reinigung einiger Gramme Anthracen macht bekanntlich im Laboratorium keine übermäßigen Schwierigkeiten; anders in der Technik, wo es sich um Tausende von Kilo handelt, die hernach in Alizarin und neuerdings auch noch viele andere wertvolle Farbstoffe übergeführt werden. Die älteren dort üblich gewesenen Verfahren sind nicht genauer bekannt geworden, sie mögen von den aus den wissenschaftlichen Laboratorien übernommenen nicht viel abgewichen sein. Außerdem hat ja jeder Fabrikant allen Grund, seine oft mit dem Aufwande großer Mühe erkauften Erfahrungen für sich auszunutzen, ohne sie anderen bekannt zu geben, so lange ihm kein Patentschutz zur Seite steht oder die nachgesuchte Patentierung des Verfahrens einen solchen nicht erhoffen läßt. Andererseits erfahren wir vieles, was sonst in den Fabriken begraben geblieben wäre, gerade aus diesen Patentschriften, die, wie man wohl sagen kann, indem sie dem Erfinder die Sorge der Geheimhaltung abnehmen, das Verfahren auf 15 Jahre zu einem öffentlichen Geheimnis machen, zu etwas jedermann Bekanntem, von dem er aber während dieser Jahre keinen den Erfinder in seinem Erwerbe schädigenden Gebrauch machen darf.

Das Rohanthracen, wie es sich direkt aus den hochsiedenden Anteilen der Teeröle in festen kristallinischen Massen abscheidet:

```
          H     H     H
          |     |     |
          C     C     C
  H—C  /    \ C /   \ C /   \  C—H
     |        |       |       |
  H—C  \    / C \   / C \   /  C—H
          C     C     C
          |     |     |
          H     H     H
```

enthält noch eine große Anzahl fremdartiger Kohlenstoffverbindungen, die der Verarbeitung desselben zu Alizarin und verwandten Farbstoffen mehr oder weniger hinderlich sind. Ein Teil derselben kann ziemlich leicht durch Umkristallisieren aus Benzol, Benzin, Alkohol und ähnlichen Lösungsmitteln entfernt d. h. das Rohanthracen kann angereichert werden, insofern gewisse seiner Begleiter in den erwähnten Mitteln leichter löslich sind als es selbst.

Dieser Weg der Anreicherung führt aber nur unter recht namhaften Verlusten zur Gewinnung eines wirklich hochprozentigen Anthracens. Noch schlimmer ist, daß in solchem Anthracen der lästige Begleiter derselben, das von Gräee[1] zuerst beobachtete Karbazol,

[1] *Ann.* 202. 22.

$$\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} \!\!>\! NH$$

verbleibt, weil dasselbe in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln ebensoschwer wie das Anthracen selbst löslich ist. Um das Karbazol zu entfernen, verfuhr man am sichersten so, daß man das Rohanthracen über Ätzkali destillierte, wobei es an letzteres gebunden zurückbleibt, indem es als Imid mit diesem zu einem Kaliumsalz zusammentritt. Diese Entfernung des Karbazols war ein recht unbequemes und kostspieliges Verfahren. Daher erschien gerade das Aufsuchen eines Kristallisiermittels, in dem namentlich das Karbazol gelöst blieb, während das Anthracen sich wieder ausschied, eine sehr lohnende Aufgabe. Remy und Erhart[1] haben geglaubt, in der Ölsäure einem gewiß schon ungewöhnlichen Mittel das entsprechende Lösungsmittel gefunden zu haben.

Sie reinigen das Anthracen mit Ölsäure folgender Art: 100 kg Rohanthracen werden in 150 kg Ölsäure, welche auf 110 bis 120° erwärmt wird, unter beständigem Rühren eingetragen, bis sich nahezu alles gelöst hat. Nach dem Wiedererkalten hat sich das vorhandene Anthracen in kristallinischer Form nebst relativ geringen Mengen verwandter Körper abgeschieden. Die Ölsäure, welche den größten Teil der Verunreinigungen in Lösung hält, wird durch Filtrieren oder Zentrifugieren und Pressen nahezu vollständig entfernt, und die Preßkuchen werden entweder durch Behandeln mit Alkali oder durch Extraktion mit Petroleum oder anderer geeigneter Flüssigkeiten von den letzten Spuren anhängenden Öles befreit. Das in beiden Fällen hinterbleibende gelblich, oder grünlich-weiße lockere Pulver ist das „gereinigte Anthracen".

Doch muß die Leistung der Ölsäure keine übermäßig befriedigende gewesen sein, denn bald danach sollte für den beabsichtigten Zweck verwertet werden, daß die sämtlichen Begleiter des Rohanthracens, einschließlich Karbazol, in den Pyridin-, Chinolin- und Anilinbasen erheblich leichter löslich sind, als das Anthracen selbst. Auf diese Art sollte es mittels eines einzigen Löseprozesses gelingen, nicht nur das Anthracen sogleich sehr hochprozentig zu bekommen, sondern es auch nahezu oder ganz frei von Karbazol und dessen Homologen zu gewinnen.

Man benutzt hierzu am besten die rohen Pyridinbasen, wie sie die Steinkohlenteerdestillation liefert, in folgender Art. In einem mit Rührwerk versehenen Kessel, der im Wasser oder Dampfbade erhitzt werden kann, werden 1 Teil Rohanthracen und $1\,^1/_2$ bis 2 Teile dieser Basen eingetragen und unter Umrühren erwärmt, bis alles gelöst ist. Nach dem Abkühlen der Lösung wird das auskristallisierte Anthracen durch Absaugen, Pressen oder Schleudern von der Mutterlauge getrennt. Ein Rohanthracen von 33 % ergab nach dieser Behandlung ein Anthracen von 82,5 % Reingehalt.[2]

1892[3] wurde dann gefunden, daß zur Reinigung des Rohanthracens sowie des technischen Anthrachinons mit Vorteil Schwefligsäureanhydrid angewendet werden kann. Damit kam ein bis dahin niemals als Kristallisiermittel verwendetes Agens auf.

[1] *D. R. P.* 38417. — [2] *D. R. P.* 42053. (1887). — [3] *D. R. P.* 68474.

Während die Begleiter des Anthracens im Rohanthracen zum größten Teile in flüssigem Schwefligsäureanhydrid löslich sind, wird das Anthracen selbst von diesem Lösungsmittel nur in geringer Menge aufgenommen.

In analoger Weise werden durch die schweflige Säure die begleitenden Körper im technischen Anthrachinon verhältnismäßig leicht gelöst, da das Anthrachinon in kalter schwefliger Säure fast unlöslich ist.

Übergießt man z. B. ein Rohanthracen von 30 % Gehalt an chemisch reinem Anthracen mit dem gleichen Gewichte flüssiger schwefliger Säure und filtriert, so geht fast die Hälfte des angewendeten Rohanthracens in Lösung. Der Filtrationsrückstand ergibt, nach dem Verdunsten der schwefligen Säure der Analyse unterworfen, aber einen Prozentgehalt von etwa 50 % an chemisch reinem Anthracen. Nachdem vom Filtrat die schweflige Säure abgetrieben ist, bleibt ein Rückstand, welcher nur etwa 2 % Anthracen enthält.

Weit günstiger gestalten sich aber die Verhältnisse bei Anwendung eines größeren Überschusses an schwefliger Säure. Es geht in diesem Falle nicht viel mehr Anthracen in Lösung, dagegen steigert sich der Prozentgehalt des gereinigten Anthracens, z. B. bei Anwendung der vierfachen Menge schwefliger Säure auf 70—80 % an chemisch reinem Anthracen.

Schon durch folgenden einfachen Versuch kann man sich von vorstehendem und zugleich von der nicht allzukomplizierten Verwendung der schwefligen Säure auch im Laboratorium überzeugen.

Übergießt man in einem gewöhnlichen Glaskolben z. B. 100 g Rohanthracen mit 400 g flüssigem Schwefeldioxyd, so kann man unter einem Abzuge die Masse leicht etwas durcheinanderschütteln und dann auf ein Saugfilter gießen, da die schweflige Säure sich beim Verdampfen so stark abkühlt, daß es längere Zeit dauert, bevor sich ein erheblicher Teil von ihr verflüchtigt. Die Flüssigkeit befindet sich unter diesen Umständen in einem gelinden Sieden und es erfordert weder besondere Schnelligkeit, noch entsteht sonst irgendeine Schwierigkeit in der Ausführung des Mischens, Anrührens und Filtrierens. Das gereinigte Anthracen bleibt auf dem Filter zurück, während sich in der Mutterlauge fast ausschließlich Verunreinigungen befinden.

Im großen wird folgender Art gearbeitet: Die flüssige schweflige Säure wird aus den Zylindern von 500 bis 1000 kg Inhalt, wie sie der Handel liefert, in schmiedeeiserne Reservoire übergedrückt. In diesen aus Kesselblech genieteten Behältern steht die Säure bei Sommertemperatur unter 3 Atmosphären. Durch die Arbeitsweise der Wiedergewinnung steigt hernach der Druck auf 5 bis 6 Atmosphären.

Im Anfang der Operation werden 600 kg Rohanthracen durch ein Mannloch in einen mit Rührer versehenen Zylinder aus Schmiedeeisen gefüllt, nach dem Schließen des Deckels werden 2400 kg Schwefeldioxyd hinzugedrückt, wobei die aus dem Kessel entweichende Luft entsprechend abgesaugt wird, um die in ihr enthaltene schweflige Säure zu gewinnen.

Nach kurzem Rühren hat die schweflige Säure die Unreinigkeiten gelöst und wird nun mit dem Anthracen durch ihren eignen Druck in einen eisernen Filterturm übergedrückt, in welchem das gereinigte Anthracen auf dem Filter zurückbleibt, während die Mutterlauge in einen daneben befindlichen Kessel getrieben wird. Der Filterturm ist mit einem Dampfmantel umgeben, um

durch Wärme die in dem gereinigten Anthracen verbleibende schweflige Säure abzutreiben.

Die Mutterlauge wird in dem Kessel, in welchem sie gesammelt wurde, mittels Dampfmantel erwärmt. Hier siedet denn das Schwefligsäureanhydrid leicht und völlig ab, worauf der unter 100° schmelzende Rückstand, der nur wenige Prozente Anthracen enthält, als wertlos abgelassen wird.

Die schweflige Säure, welche bei diesen verschiedenen Operationen vergast wird, wird durch eine kupferne mit Wasser gekühlte Schlange und ferner durch den Bronzezylinder einer Kompressionspumpe geleitet, so daß sie verflüssigt immer wieder den Vorratsgefäßen zufließt.

(In derselben Weise kann also auch die Reinigung des Anthrachinons bewerkstelligt werden. Behandelt man dasselbe z. B. mit dem vierfachen Gewicht Schwefeldioxyd, so bringt man begleitende Körper, die für die Weiterverarbeitung schädlich sind, auch hier mit Leichtigkeit in Lösung, vom Anthrachinon dagegen noch nicht 1 %.)

Wenn sich verflüssigte Gase zur Reinigung des Rohanthracens eignen, muß es ja nicht gerade flüssige schweflige Säure sein, und so fand Wilton,[1] daß auch verflüssigtes Ammoniakgas die Eigenschaft besitzt, die meisten Verunreinigungen des Anthracens zu lösen, während es selbst darin so gut wie unlöslich ist. Man läßt dazu das flüssige Ammoniak mehreremals unter 9 Atmosphären Druck durch das Anthracen hindurchgehen, welches recht rein zurückbleibt, während die selektive Wirkungsweise des Lösungsmittels die Verunreinigungen mitnimmt.

Einem anderen Patente[2] zufolge soll besonders dem Aceton (selbst in Gestalt von Rohaceton oder homologen Ketonen der Acetongruppe) die Eigenschaft zukommen, zur Reinigung des Anthracens dienen zu können. Wenn das im großen zutrifft, wäre es doch eigentlich recht auffällig, daß es erst so spät gefunden worden ist. Der Vollständigkeit halber lassen wir auch die Angaben, wie diese Reinigung auszuführen ist, hier folgen.

Man rührt z. B. 560 kg Rohanthracen in einem mit Rührwerk versehenen geschlossenen Zylinder mit Dampfmantel mit 750 kg Aceton an. Alsdann wird die Masse bis auf 60° erwärmt und während einer Stunde auf dieser Temperatur gehalten. Nach dieser Zeit wird erkalten gelassen, das Anthracen abfiltriert und mit 375 kg des Lösungsmittels nachgewaschen. Dieses zum Auswaschen dienende Aceton wird gesondert aufgefangen und zu einem neuen Reinigungsprozeß verwendet. Aus den ersten Mutterlaugen wird das Aceton durch Abdestillieren wieder gewonnen. Das auf dem Filter zurückgebliebene Anthracen wird gepreßt und getrocknet. Bei Anwendung eines etwa 35 prozentigen Rohanthracens soll so mit größter Leichtigkeit ein Anthracen von 82 % erhalten werden, während in dem nach dem Abdestillieren der Mutterlauge übrigbleibenden Rückstand nur wenige Prozente von ihm enthalten sind.

Nach Luyten[3] wieder hat das Rohöl, aus dem das Anthracen auskristallisiert, eine besonders stark lösende Kraft für die dasselbe begleitenden Verunreinigungen. Wenn man daher den auch sonst zum Extrahieren der

[1] *D. R. P.* 113291. — [2] *D. R. P.* 78861. — [3] *D. R. P.* 141186. (1903.)

Verunreinigungen aus dem Rohanthracen benutzten Lösungsmitteln wie Aceton, Benzol, Pyridin usw. dieses Rohöl zusetzt, so soll das so gemischte Lösungsmittel zu einem besonders reinen Anthracen führen, indem es die Verunreinigungen weit besser als die genannten Lösungsmittel allein extrahiert.

Während der Drucklegung der dritten Auflage des Buches wurde wieder ein neues Verfahren[1] patentiert, welches die Gewinnung eines hochprozentigen Anthracens in ganz anderer Weise zu erreichen sucht. Ihm zufolge entzieht man dem Rohanthracen zunächst den größten Teil des Phenanthrens durch Schmelzen und partielles Auskristallisieren. Sehr genaue Angaben über den Erfolg dieses partiellen Auskristallisierens finden sich in einem französischen Brevet.[2] Sodann entfernt man das Karbazol durch Behandlung mit Ätzkali bei einer bestimmten Temperatur und beseitigt schließlich den Rest des Phenanthrens mittels Benzols. Dazu wird das Rohanthracen geschmolzen, in einen 2000 kg fassenden, gut isolierten Metallkessel übergeführt und dort langsam erkalten gelassen. Nachdem etwa 50 % von der Masse auskristallisiert sind, lüftet man die am Boden befindliche Ablaßöffnung und läßt alles Flüssige in ein ähnlich eingerichtetes Gefäß ab, in welchem durch wiederholtes partielles Abkühlen und Auskristallisieren noch ein großer Teil des Anthracens gewonnen werden kann. Dieses Kristallgut II mit niedrigerem Anthracengehalt wird durch erneutes Umschmelzen ähnlich angereichert, wie das erst erhaltene Kristallgut I, dessen Gehalt an Anthracen etwa 45—50 % beträgt. Das Kristallgut I bringt man in eine mit Rührwerk versehene gußeiserne Blase, schmilzt dasselbe, stellt das Rührwerk an und läßt in die nur wenig über ihren Schmelzpunkt, aber nicht über 260°, erhitzte Masse langsam heiße 50 prozentige Kalilauge einfließen, deren Menge vorher durch Ermittlung des in den Kristallen enthaltenen Karbazols bestimmt ist. Die Schmelze trennt sich in zwei Schichten; die untere Schicht von dünnflüssigem, geschmolzenem Karbazolkalium zieht man durch den am Boden des Schmelzgefäßes angebrachten Hahn ab. Sodann zieht man die Anthracenschicht in ein zwischen Schmelzblase und Löseapparat angeordnetes Gefäß ab, indem sie sich bis wenig über den Schmelzpunkt des Anthracens abkühlt, und aus welchem sie hierauf in ein mit Rührwerk und Rückflußkühler versehenes Lösegefäß übergeführt wird. Letzteres enthält die gleiche Gewichtsmenge Benzol und zwar am besten das sogenannte 90er Benzol des Handels. Das Benzol bringt das noch im Anthracen enthaltene Phenanthren in Lösung, während das Anthracen ungelöst bleibt und nach dem Abpressen oder Abschleudern als feines, schwach braunes Pulver mit einem Reingehalt von etwa 90 % erhalten wird. Hier sehen wir also wieder Kalilauge als Mittel zur Entfernung des Karbazols verwendet, und so kommt das im Laboratorium vor langer Zeit angewandte Mittel, wenn auch in abgeänderter Form, wieder zu Ehren, welches die vorangehenden Patente alle auszuschalten versucht hatten.

Nur der Vollständigkeit halber — denn das Verfahren fällt kaum mehr in den Rahmen dieses Abschnitts — sei erwähnt, daß Wirth[3] die Entfernung des Karbazols und seiner Homologen so auszuführen empfiehlt, daß das Rohanthracen in einem indifferenten Lösungsmittel suspendiert oder heiß gelöst und mit salpetriger Säure behandelt wird. Die hierbei sich bildenden Nitrosoverbindungen des Karbazols und seiner Homologen gehen oder bleiben in Lösung, während karbazolfreies hochprozentiges Anthracen zurückbleibt oder sich beim Erkalten ausscheidet.

[1] *D. R. P.* 111359. — [2] *Franz. Brev.* 335013 — [3] *D. R. P.* 122852.

Gewinnung der Kristalle aus den Lösungen und Mutterlaugen sowie das Umkristallisieren.

Im allgemeinen wird man, wie im Eingange dieses Abschnittes erwähnt wurde, heißgesättigte Lösungen langsam erkalten lassen, um aus ihnen Kristalle zu erhalten.

Oft setzt man auch zur Lösung, nachdem sie filtriert ist, eine zweite Flüssigkeit, die sich mit dem Lösungsmittel mischt, in der aber das, was auskristallisieren soll, unlöslich oder kaum löslich ist. Man hört meist bei beginnender Trübung der Lösung mit dem weiteren Zusatz des Fällungsmittels auf. Die Trübung kann man durch erneute Zugabe des eigentlichen Lösungsmittels leicht wieder zum Verschwinden bringen und so aus der klaren Lösung eine sehr reichliche Kristallisation erhalten. Aber das Wiederaufheben der Trübung ist meist nicht nötig. Hat man diesen Prozeß mit einer heißen Lösung vorgenommen, so wird nach dem Erkalten sehr oft ziemlich alles gelöst gewesene in den kristallisierten Zustand übergeführt sein.

Eine ganz wundervolle Erweiterung hat die Kunst, in Wasser lösliche sonst kaum zum Kristallisieren zu bringende Körper, die in Alkohol unlöslich sind, in den kristallisierten Zustand überzuführen, durch RÜMPLER[1] im Jahre 1900 erfahren. Er löst solche Körper in Wasser und setzt zur Lösung so viel Alkohol, daß eine Trübung entsteht. Diese Trübung wird abfiltriert oder durch Zusatz einiger Tropfen Wasser zum Verschwinden gebracht. Die klare Lösung stellt man nunmehr in einen Exsikkator, der nicht mit Schwefelsäure sondern mit gebranntem Kalk beschickt ist. Da der Kalk der Lösung nur das in derselben enthaltene Wasser entzieht, wird letztere immer reicher an Alkohol und in dem Maße, wie dies geschieht, muß sich der gelöste Körper ausscheiden. Wegen der Langsamkeit des Prozesses findet die Ausscheidung in kristallinischer Form statt, sobald der betreffende Körper überhaupt kristallisierfähig ist. Er hat auf diesem Wege Leimpepton, Eiweißpepton, auch Arabinsäure kristallisiert erhalten. Verfasser hat sich dieser Methode auch schon mit vorzüglichem Erfolge bedient.

Häufig wird man bei ätherischen Lösungen so verfahren, daß man sie mit Petroläther bis zur beginnenden Trübung versetzt, zumal eine sehr große Anzahl von Körpern in Äther leicht, in Petroläther aber so gut wie unlöslich ist. Auch wird man vorteilhaft davon Gebrauch machen, zu Phenollösungen Alkohol zu geben[2] usw.

Ein hieran anklingendes Verfahren, das mancher Variation fähig ist und in weit schwierigeren Fällen zum Ziele führt, verdanke ich einer Mitteilung des Herrn Prof. KLINGER. **Es dient zur Überführung von auf anderem Wege kaum zum Kristallisieren zu bringenden in Benzol ziemlich schwerlöslichen Körpern, die sich in Benzol auf Alkoholzusatz leichter lösen.** Man hat hier, um zum Ziele zu gelangen, öfters nur nötig, das Kristallisiergemisch mit Wasser zu schütteln. Indem der Alkohol auf diesem Wege aus dem Benzol wieder herausgewaschen wird, und letzteres die gelösten Substanzen nicht länger gelöst zu halten vermag, scheidet sich der gelöste Körper jetzt häufig sofort in Kristallen ab. So suspendierte TÜRKHEIMER[3] 100 g rohe

---

[1] *B.* 33. 3474. — [2] *B.* 27. 2403. — [3] Dissertation Königsberg 1904.

Diphenylenglykolsäure in 100 g Benzol, erwärmte und fügte unter weiterem vorsichtigem Erwärmen 60 ccm Alkohol hinzu, die zur vollständigen Lösung gerade nötig waren. Diese Lösung wurde noch heiß in einen entsprechend großen Scheidetrichter filtriert, in welchem sich bereits 200 ccm warmes Wasser befanden, und mit 800 ccm warmen Wassers versetzt, welche Menge zur Ausfällung der Säure aus der benzol-alkoholischen Lösung hinreichte. Durch das Wasser wurde also der Lösung der Alkohol entzogen, wodurch die ihres Lösungsmittels beraubte Säure in rein weißem Zustande ausfiel, während die Verunreinigungen im Benzol gelöst blieben. Nach etwa eintägigem Stehenlassen wurde die kristallisierte Säure abfiltriert.

Auch die Eigenschaft des Äthers sich mit konzentrierter Salzsäure zu mischen, läßt sich nach einer freundlichen Privatmitteilung Klingers ausgezeichnet zur Gewinnung sonst nur schwer kristallisierender Körper verwenden. So erhält man z. B. Diphenylketon in prächtigen Kristallen, wenn man seine ätherische Lösung mit konzentrierter Salzsäure mischt, wobei alles in Lösung bleiben soll, und die Lösung in einem weiten Reagenzglas stehen läßt. Mit dem zunehmenden Verdunsten des Äthers beginnt die allmählich wachsende Kristallbildung des Ketons.

Eine öfters zu beobachtende Erscheinung ist, daß das Abscheiden der Kristalle aus den Lösungsmitteln durch Reiben der Gefäßwände mit einem Glasstabe überhaupt erst eingeleitet oder doch sehr befördert wird. Ein sehr bekanntes Beispiel hierfür bieten Lösungen von Kreatininchlorzink. Gießt man nämlich zu einer alkoholischen Lösung von Kreatinin alkoholische Chorzinklösung, so scheidet sich das Salz auch bei längerem Stehen nicht aus, obgleich es in Alkohol nicht löslich ist. Reibt man aber die Wände des Gefäßes ein wenig, so ist die Ausscheidung nach 24 Stunden beendigt. Verfasser filtrierte einmal eine Lösung des Doppelsalzes, die 3 Wochen lang bei einer Kälte bis -15^0 gestanden hatte, in der Annahme ab, daß aus ihr, die 30 g liefern konnte, alles auskristallisiert sei. Aber die Mutterlauge ließ im Laufe weniger Stunden bei Zimmertemperatur noch die restierenden 10 g fallen, was wohl nur die Erschütterung während des Filtrierens veranlaßt haben konnte.

Im allgemeinen läßt man die Flüssigkeiten völlig erkalten, ja kühlt sie, wie schon erwähnt wurde, absichtlich stark ab, um reichlichere Kristallisation zu erzielen. Ausnahmen hiervon sind sehr selten, wenn auch in diesen seltenen Fällen von großer Wichtigkeit.

So erhält man kristallisiertes Veratrin nur sicher und in guter Ausbeute, wenn man, wie Schmidt und Bosetti[1] das durch Äther gereinigte käufliche Alkaloid in einem geräumigen Becherglase in absolutem Alkohol löst, die Lösung auf 60—70^0 erwärmt und jetzt so viel Wasser zusetzt, daß die Mischung eine bleibende Trübung zeigt. Beseitigt man diese durch erneute Zugabe von Alkohol und läßt nunmehr bei 50—60^0 verdunsten, so scheiden sich reichliche Mengen kristallisierten Veratrins in nahezu reinem Zustande ab. Sobald sich aber die Flüssigkeit infolge der Ausscheidung der harzartigen Veratrinmodifikation zu trüben beginnt, muß sie schleunigst von den Kristallen abgegossen werden. Mit ihr kann man die ganze Operation

[1] *Ar.* 1883. 84.

noch einige Male wiederholen und so bis 33% der käuflichen Base in den kristallisierten Zustand überführen.

Die Schwierigkeiten bei der Darstellung kristallisierten Digitalins sind wie KILIANI[1] gezeigt hat, ganz besonders groß. Sie lassen sich auszüglich überhaupt nicht wiedergeben, während ihre volle Wiedergabe hier zu viel Platz verlangen würde.

Kristalle pflegt man von der ihnen anhängenden Mutterlauge durch Abwaschen zu befreien. Hat man größere Mengen zur Verfügung, so bringt man sie auf ein Saugfilter, dessen Trichter man, namentlich wenn die Mutterlauge stark sauer oder stark alkalisch ist, weit besser statt durch einen Platinkonus mit oder ohne Papier, durch eine Glaskugel (siehe Seite 136) verschließen wird.

Hat man nur wenige Kristalle, so streicht man sie, zumal wenn die Mutterlauge sehr dick ist, auf unglasiertes Porzellan, oder in Ermanglung dessen auf Ziegelsteine, welche die Mutterlauge aufsaugen.

Preßt man die Kristalle zwischen Filtrierpapier ab, ein Verfahren, dessen Resultate weniger gut als die des vorhergehenden zu sein pflegen, so kann man aus dem Papier, falls die Mutterlauge wertvoll ist, diese durch Extraktion wiedergewinnen.

Außer durch die Analyse lassen sich Kristalle bekanntlich auf kristallographischem Wege identifizieren. Ja, da die Analysenzahlen für alle Körper, deren summierte Formel die gleiche ist, auch die gleichen sind, können isomere usw. Verbindungen durch nichts sicherer als durch die kristallographische Untersuchung voneinander unterschieden werden. Kristalle, welche für derartige Untersuchungen bestimmt sind, sollen durchaus nicht groß sein, damit sie sich bequem am Reflexionsgoniometer befestigen lassen, aber sie müssen glatte, gut spiegelnde Flächen und scharfe Kanten besitzen.

Mutterlaugen pflegen nach dem Eindampfen und Wiederabkühlen weitere Kristalle zu liefern. Natürlich kann man auch sie mit entsprechenden Mitteln bis zur Trübung versetzen, um das Eindampfen zu vermeiden, oder beides miteinander verbinden. Nach WEITENKAMPF[2] kann man ohne Verdampfen und Zusätze in Alkohol, Äther oder Chloroform gelöste Stoffe aus den betreffenden Lösungsmitteln abscheiden, wenn man sie stark abkühlt und sie zugleich unter einem Druck von 3 Atmosphären mit Kohlensäure sättigt; ein Verfahren, das wohl nur für technische Zwecke wertvoll ist, indem man im Laboratorium keine Apparatur erfordernde Arten vorziehen werden.

Zweck jeder Kristallisation ist doch, die betreffende Verbindung möglichst im chemisch reinen Zustande darzustellen. Ist dies durch eine einmalige Operation nicht zu erreichen, so wiederholt man das Umkristallisieren so lange, bis man ans Ziel kommt und alle Verunreinigungen in den Mutterlaugen zurückgeblieben sind. Nachzuweisen vermag man das nur in der Art, wie wir es einige Seiten weiter bei den Arbeiten SCHWALBS kennen lernen.

Beim Reinigen durch Umkristallisieren geht man also von der Annahme

[1] *Ar.* 1895. 302 und 1896. 481. — [2] *D. R. P.* 57393 und 69884.

aus, daß sich Mischungen von kristallisierenden Substanzen durch verschiedene Löslichkeit im passend gewählten Kristallisiermittel trennen lassen; daß also bei der richtig gewählten Menge des Lösungsmittels von den einen mehr in der Mutterlauge bleibt als von den andern. In der Tat sind bisher fast nur unter den Thiophenderivaten Gemische von Kristallen beobachtet worden, die sich durch fraktionierte Kristallisation überhaupt nicht mehr trennen lassen, und weiter hat COHN[1] die interessante Beobachtung gemacht, daß, wenn man molekulare Mengen von p-Nitrobenzoesäure und p-Acetylaminobenzoesäure in heißem Wasser löst, sie beim Erkalten zusammen auskristallisieren, ohne daß eine Zerlegung der Doppelverbindung durch Kristallisation oder selbst durch fraktionierte Fällung der Silbersalze sich nachher wieder ermöglichen läßt. Ähnliches beobachteten an andern Säuregemischen auch früher HLASIWETZ und BARTH[2], sowie KOLBE und LAUTEMANN.[3]

Mischkristalle im gewöhnlichen Sinne werden öfter erwähnt. So fand HERRMANN[4], daß Succinylobernsteinsäureester und Chinondihydrodikarbonsäureester, von denen der erstere asymmetrisch, der letztere rhombisch kristallisiert, Mischkristalle liefern. Der mit dem Chinondihydrokarbonsäureester desmotropisch isomere labile asymmetrische Hydrochinondikarbonsäureester[5] liefert solche Mischkristalle aber nicht.

Eine lange bekannte Erscheinung ist es, daß Körper, die sich ölig abscheiden, infolge von „Kristallinfektion“[6] kristallisieren, wenn man sie mit einem Kristall ihrer Art, der von einer früheren Darstellung herstammt, berührt. So empfahlen im Jahre 1854 WILLIAMSON und SCRUGHAM[7] die Karbolsäure noch so aus dem Steinkohlenteer zu gewinnen, daß man in das zwischen 186 und 188° übergegangene Destillat einige Phenolkristalle warf, welche eine reichliche Kristallabscheidung von ihr veranlaßten. Zu den Körpern, die sich besonders gern ölig ausscheiden, gehören nach BOURGEOIS und DAUBMANN[8] auch die Aldoxime, indem schon geringe ihnen anhaftende Verunreinigungen ihr Kristallisieren verhindern.

STAEDEL hat nun gefunden, daß nicht immer ein Kristall derselben Art erforderlich ist, sondern daß in manchen Fällen schon die Aussaat eines solchen von ähnlicher chemischer Konstitution zur Einleitung der Kristallisation genügt. So brachte er das für unkristallisierbar geltende m-Kresol (Methylphenol), das bei -80^{0} noch nicht erstarren sollte, zum Kristallisieren, als er nach dem Abkühlen auf -18^{0} einen winzigen Phenolkristall hineinwarf, und OTT[9] teilt mit, daß das Propylidenessigsäuredibromid, das nicht kristallisieren wollte, als er es mit einem Kriställchen von Äthylidenpropionsäuredibromid „infizierte“, sehr bald fest wurde. Als dritter Fall sei die Beobachtung von GREEN[10] angeführt, der das Methenyldiparatolyltriaminotoluol erst nach vielen Versuchen aus Petroläther kristallisiert erhielt, als er einen Kristall der leichter kristallisierenden homologen Äthenylverbindung in die Lösung warf.

In manchen Fällen gelingt es nur durch häufig wiederholtes und in bestimmtem Sinne geleitetes Umkristallisieren zu chemisch reinen Körpern zu gelangen. Dies Verfahren wird als fraktionierte Kristallisation bezeichnet.

---

[1] *Z.* 17. 306. — [2] *Ann.* 134. 276. — [3] *Ann.* 119. 139. — [4] *B.* 19. 2235.
[5] *B.* 20. 2810. — [6] *Z.* 10. 151. — [7] *Royl. Soc. Proceed.* 7. 18.
[8] *B.* 26. 2856. — [9] *B.* 24. 2603. — [10] *B.* 26. 2778.

Ein Beispiel wird am besten erläutern, in welcher Weise etwa man mutatis mutandis in solchen Fällen zu verfahren hat.

SCHWALB[1] verseifte Bienenwachs mit Natronlauge und extrahierte die trockene Seife mit Petroläther. Die so erhaltenen, nicht sauren Produkte der Verseifung des Wachses wurden einer systematisch durchgeführten fraktionierten Kristallisation unterworfen in der Art, daß die am höchsten schmelzenden Fraktionen aus reinem Petroläther umkristallisiert wurden, während zum Umkristallisieren der niedriger schmelzenden Produkte immer die Mutterlauge der vorhergehenden höher schmelzenden Substanz verwandt wurde. Auf diese Weise wurden die niedrig schmelzenden Körper in den letzten Mutterlaugen angehäuft, während in den ersten Kristallisationen die am höchsten schmelzenden Bestandteile auftraten. Diese systematische Umkristallisieren wurde so lange fortgesetzt, bis die Mutterlauge der beim Erkalten abgeschiedenen Kristalle beim Verdunsten des Petroläthers, ein Produkt lieferte, dessen Schmelzpunkt nicht mehr wesentlich von dem der zuerst erhaltenen Kristalle verschieden war. Sobald dieser Punkt erreicht war, wurde diese Kristallisation für weitere Verarbeitung beiseite gestellt und mit dem Umkristallisieren der noch nicht so weit gereinigten Mittelprodukte fortgefahren. So wurden zuerst drei Hauptportionen erhalten, die ihrerseits in derselben Weise weiter behandelt wurden. Dadurch wurde außer vielen anderen ein Produkt erhalten, dessen Analyse auf einen Kohlenwasserstoff hinwies. Bis der Schmelzpunkt des Auskristallisierten und des beim Abdampfen der Mutterlauge erhaltenen Rückstandes übereinstimmte, war es aber nötig, allein dieses Produkt noch dreizehnmal umzukristallisieren.

Hierbei übersehe man aber nicht, daß in den Verdampfungsrückstand der Mutterlauge alle Verunreinigungen des Kristallisiermittels, also des Alkohols, Äthers, Petroläthers usw. sich anhäufen werden und den Schmelzpunkt herabdrücken. Es ist deshalb, **wenn man sich auf diese allein untrügliche Weise von der Reindarstellung von Körpern durch Umkristallisieren in zuverlässigster Weise überzeugen will**, nötig, die Kristallisiermittel kurz vor dem Gebrauch noch einmal durch Destillieren zu reinigen, um alle nicht flüchtigen Rückstände aus ihnen zu entfernen.

Verfasser[2] verfuhr z. B. in dieser Art in der Arbeit über die Einwirkung von Hypohalogeniten auf Dikaliumsalicylatlösung und kann daher behaupten, daß es ganz ausgeschlossen ist, weitere (also etwa andere isomere) Chlor-, Brom- oder Jodsalicylsäuren, als die von ihm in dieser Arbeit beschriebenen mittels der Hypohalogenite darzustellen.

Hat man es mit kristallisierten Körpern zu tun, bei denen der Schmelzpunkt nicht zur Identifizierung herangezogen werden kann, so wird man vielleicht nach ZINOFFSKY verfahren, oder wird sich für den betreffenden Fall eine entsprechende Methode selbst zurechtlegen müssen. ZINOFFSKY[3] vermochte nämlich nur so die Sicherheit zu erlangen, daß das von ihm durch Umkristallisieren gereinigte Oxyhämoglobin des Pferdebluts wirklich ein einheitlicher Körper ist, indem er feststellte, daß der Gehalt an Eisen im trockenen Rückstande der Mutterlauge der gleiche wie der in den getrockneten Kristallen war.

Im Anschluß hieran sei gleich folgendes bemerkt. Das Oxyhämoglobin

[1] *Ann.* 235. 110. — [2] *B.* 38. 3294. — [3] *Dissertat.* Dorpat 1885.

des Pferdebluts, des Hundebluts und manchen anderen Bluts ist nicht übermäßig schwer kristallisiert zu erhalten im Gegensatz zu dem mancher anderen Tierspezies, bei der es die größte Mühe verursacht. Dahin gehört das des Schweinebluts. HÜFNER[1] machte nun die merkwürdige Beobachtung, daß auch solches frisch definibrierte Blut, wenn es direkt mit dem dritten Teil einer etwa 1 prozentigen alkoholischen Chinolinlösung versetzt und in eine Kältemischung gestellt wird, nach mehreren Tagen in einen dichten roten Kristallbrei von Oxyhämoglobin verwandelt ist, eine Beobachtung, die OTTO weiter verfolgt hat.

Kommt man zu Körpern, die sich überhaupt nicht umkristallisieren lassen, so muß man versuchen, indem man von ganz reinen Materialien ausgeht, sie auch ohne dieses Verfahren sogleich möglichst analysenrein zu erhalten. HERTH[2] verfuhr beispielsweise so bei der Synthese des Biguanids. Regeln von allgemeiner Anwendbarkeit für derartige Fälle aufstellen zu wollen, ist, wie aus der Aufgabe an sich selbst folgt, unmöglich. Hier muß in jedem Spezialfall eine spezielle Methode benutzt werden.

Kristallisieren nahestehender Derivate.

Aus dem bisher Mitgeteilten geht zur Genüge der große Aufwand an Mühe und Scharfsinn hervor, den die das Gebiet der organischen Chemie Ausbauenden darauf verwenden, ihre neu gewonnenen Präparate in den kristallisierten Zustand überzuführen. Wollen wir offen sein, so müssen wir eingestehen, daß die Chemiker bisher mit organischen Körpern nur dann sicher zu arbeiten verstehen, wenn sie unzersetzt flüchtig, oder an und für sich, bzw. in Form eines nahestehenden Derivates, kristallisiert zu erhalten sind, woran sich als drittes zuverlässiges Verfahren die vorsichtige fraktionierte Fällung[3] reiht.

Nur selten ist ein nahestehendes Derivat eines Körpers so leicht zu haben, wie es LIEBERMANN und LIMPACH[4] zu Gebote stand, als sie das Mandelsäureanhydrid nicht in analysenreiner Form zu erhalten vermochten. Sie führten es durch Kochen mit verdünntem Alkali in mandelsaures Salz über, und stellten so seine Natur fest. Das Reinigen schwer kristallisierender Körper oder ihre Abscheidung aus Gemischen, in denen andere Bestandteile ihr Kristallisieren verhindern, durch Überführen in ihnen nahestehende, gut kristallisierende Verbindungen durch Acetylieren, Benzoylieren usf., erlangt aber eine täglich zunehmende Vervollkommnung. Es scheint jedoch richtiger, wie es schon in der vorigen Auflage geschah, es in den speziellen Teil des Buches hinüberzunehmen.

Während man in der organischen Chemie also schon viele Methoden kennt, die ganze Klassen schlecht kristallisierender, oder sogar flüssiger Körper, z. B. Aldehyde und Ketone, in ihnen nahestehende, gut kristallisierende oder unzersetzt siedende Derivate überzuführen gestatten, fehlt diese Kenntnis fast noch ganz in der Chemie der organisierten Stoffe, in der Chemie der Eiweißstoffe. Aller Wahrscheinlichkeit nach gibt es überhaupt hier derartige Derivate kaum. Und das ist es, weshalb die Chemie der Eiweißstoffe sich

[1] *Z.* 7. 57. — [2] *M. Ch.* 1. 89. — [3] Siehe hierzu *A. Pth.* 20. 351. — [4] *B.* 25. 931.

noch in ihren Anfangsstadien befindet. Es sind noch nicht einmal irgendwelche allgemeineren Methoden bekannt, nach denen man diese Stoffe chemisch rein gewinnen kann, feststellen kann, daß die nach einem bestimmten Verfahren gewonnenen Produkte wirklich chemisch einheitliche Körper sind.

Schon BERZELIUS[1] beklagte dies, und man kann nicht sagen, daß in der Zwischenzeit bahnbrechende Fortschritte von allgemeiner Anwendbarkeit auf diesem Gebiete gemacht worden wären. Er läßt sich darüber so aus: „Eine der schwierigeren Aufgaben in der organischen Chemie, worunter er hier noch die Chemie der organisierten Stoffe mitversteht, ist die richtige Kenntnis solcher Veränderungen in organischen Stoffen, wobei ohne Dazwischentreten eines anderen Reagens, ohne eintretende Gasentwicklung oder Bildung eines Niederschlages ein in Wasser aufgelöster Stoff allmählich in mehrere ebenfalls lösliche Materien verwandelt wird, und wobei es ein bloßer Glückszufall ist, wenn der Chemiker Mittel zur Trennung dieser neugebildeten Stoffe voneinander und von dem noch unveränderten auffindet.

Das Studium unserer derzeitigen Literatur führt unwillkürlich zur Ventilierung der Frage, weshalb fast alle Fachgenossen — von wenigen rühmlichen Ausnahmen abgesehen, und abgesehen natürlich von den für die Farbstoffchemie und auf dem Gebiete der Synthese der Alkaloide und sonstiger Pflanzenprodukte usw. tätigen — sich immer noch für verpflichtet erachten, nur Produkte und Derivate der trockenen Destillation der Steinkohlen, also Herkömmlinge einer vor unendlichen Zeiten dagewesenen organischen Welt, die nach diesem rohesten Verfahren, das die Chemie überhaupt kennt, gewonnen sind, in den Kreis ihrer Untersuchungen zu ziehen. Viel besser wäre es, sollte man meinen, wenn sie wieder wie zu den Zeiten LIEBIGS der lebenden organischen Welt, die für sie jetzt in chemischer Beziehung gar nicht existiert, ihre Aufmerksamkeit zuwenden wollten, hier an dem Ausbau der Methoden mitwirkten, hier ihre Erfolge suchten, die kein geringeres Interesse erregen werden, als der Aufbau möglichst vielgliedriger Ringe oder Ringsysteme, deren Zusammenschweißung etwa durch Stickstoffatome bewirkt ist. Als Beispiele für die glänzenden Erfolge, die hier zu erzielen sind, sei nur an die jedem Chemiker geläufigen Arbeiten FISCHERS über die Zucker und Eiweiß, die ihnen meist unbekannte Arbeit von SCHMIEDEBERG über den Knorpel,[2] und gar an die Arbeit MIESCHERS[3] über die Lachsmilch erinnert, welche zeigen, wie man weit schwierigerer Aufgaben, als sie der Aufbau von Ringsystemen heutzutage noch bietet, auf rein chemischem Wege Herr werden kann.

Das Arbeiten an der Aufklärung der Konstitution von der Natur geschaffener organischer Körper, selbst wenn sie kristallisieren, ist, wie jeder bald merkt, der sich damit beschäftigt, außerordentlich viel schwerer, als das Weiterarbeiten mit ihren trockenen Destillationsprodukten, für das die Vorarbeiten durch die Tätigkeit der letzten 50 Jahre gegeben sind. Aber diese Arbeiten der letzten 50 Jahre haben auch wieder unsere Kenntnisse nach allen Richtungen hin so erweitert, daß sie ein erfolgreicheres Arbeiten als in früheren Zeiten auf diesem schwierigsten Gebiete, mit dem sich die Chemie für alle Zeiten zu beschäftigen haben wird, erhoffen lassen.

---

[1] *Lehrbuch der Chemie B.* IV. Abt. I. S. 671. — [2] *A. Pth.* 28. 355.
[3] *A. Pth.* 37. 100—155.

Aussalzen.

Viele Körper fester und auch flüssiger Natur können aus ihren wässerigen Lösungen nicht nur durch Abdunsten des Wassers oder durch Auskristallisieren, sondern auch dadurch gewonnen werden, daß man das Wasser durch Zusätze in eine Flüssigkeit verwandelt, welche jene Körper nicht mehr gelöst zu halten vermag. Als solche Zugabe dient aus alten Zeiten das Kochsalz, weshalb das ganze Verfahren auch kurzweg Aussalzen genannt wird.

Seine älteste Anwendung ist wohl die in der Seifenindustrie, wo es vor der Zeit der Soda dazu diente, das mit Pottasche bereitete fettsaure Kalium in die harte Seife das fettsaure Natrium umzuwandeln, welche im Kochsalzwasser so wenig löslich ist, daß sie hernach auf der Unterlauge schwimmt. Hier nimmt es außer dem Aussalzen auch noch an sich durch seinen Natriumgehalt am Prozeß teil. Ebenso verhält es sich mit seiner zweitältesten Anwendung. Im Jahre 1740 entdeckte der sächsische Färber BARTH die Löslichkeit des Indigos in rauchender Schwefelsäure, und weiter die Löslichkeit der neuen Farbe im Wasser im Gegensatz zum Indigo selbst. Zur Gewinnung des neuen Farbstoffs in fester Form aus seiner Lösung versetzte er die Flüssigkeit mit viel Kochsalz, worauf sich durch das Aussalzen der in reinem Wasser leicht lösliche Indigokarmin (indigodisulfosaures Natrium), der also in Salzwasser kaum löslich ist, abschied.

Das Aussalzen der Farbstoffe fand auch sehr früh Eingang in die Anilinfarbenindustrie, schon 1859 salzte man das Fuchsin aus seinen Lösungen aus, und heute werden eine sehr große Zahl von Farben auf diesem Wege im festen Zustande abgeschieden, wie wir im speziellen Teile des Buches oft genug erfahren werden.

Natürlich braucht man sich nicht nur an Kochsalz zu halten, sondern kann durch Zusatz löslicherer Salze die Wirkung verstärken, also z. B. Kochsalz und Chlorzink anwenden. Auch kann man von vornherein löslichere Salze, z. B. Chlorkalium, benutzen. Viel gebraucht wird auch Glaubersalz. Die so leicht lösliche Pottasche vermag sogar aus alkoholhaltigen Lösungen den Alkohol abzuscheiden, welcher, wenn man genügend von ihr zusetzt, hernach obenauf schwimmt. Wenn die Beschaffenheit einer wässerigen Lösung die Zugabe von Pottasche zuläßt, kann man die Lösung ja nach genügendem Zusatz von Pottasche geradezu mit Alkohol ausschütteln. (Siehe Seite 17.)

Auch fraktioniertes Aussalzen ist brauchbar, in der Art z. B., daß man durch mäßigen Zusatz Schmieren auf diese Art aus Flüssigkeiten fällt, und sie darauf erst ansäuert oder alkalisch macht, und ausäthert. Man gewinnt so die Säure[1] oder Base gleich in verhältnismäßig reinem Zustande.

Auch fällt man heiße Lösungen[2] mit heißem Salzwasser, da Kochsalz ja in heißem und kaltem Wasser fast gleich löslich ist. Man könnte für diesem Zweck auch das nichtkristallisierende Chlorzink anwenden, während Chlorkalium z. B. ungeeignet wäre.

Auf diese Art lassen sich natürlich auch Trennungen durchführen, die namentlich in der Chemie der Eiweißstoffe eine große Rolle spielen. So kann Ammoniumsulfat zur Trennung von Eiweißstoffen von Peptonen und Albu-

[1] *B.* 26. 1314. — [2] *B.* 12. 1317.

mosen (das sind die z. B. durch Verdauung oder schweflige Säure veränderten und durch kochendes Wasser nicht mehr koagulierbaren Eiweißderivate), dienen. Denn nur die eigentlichen Eiweißstoffe sind in einer mit diesem Salz gesättigten Lösung unlöslich und fallen daher auf seinen Zusatz[1] aus. Viele sehen derartige Trennungen, die in der Chemie der Eiweißstoffe eine geradezu ausschlaggebende Rolle spielen, als quantitativ an, eine Anschauung, für die wohl noch keinem einen sicheren Beweis zu führen gelungen ist. So soll man das durch Enzyme oder Säuren, Alkalien, sowie Überhitzen mit Wasser aus Albuminstoffen beliebiger Abstammung dargestellte wasserlösliche Gemenge von Albumose und Peptonen[2] von der Albumose vollkommen befreien können, wenn man das Sättigen einer verdünnten Lösung dieses Gemenges mit schwefelsaurem Ammonium nacheinander in neutraler, alkalischer und saurer Lösung und in der Siedehitze mit darauffolgender Abkühlung vornimmt. Auf diese Weise soll die Abscheidung der Albumose mittels des Ammoniumsulfats, die sonst nur unvollkommen ist, eine vollständige werden.

Dagegen kann die Methode des Aussalzens natürlich vorzüglich verwendbar sein, wenn die Einheitlichkeit der ausgefällten Substanz, die vielleicht auf anderem Wege aus der betreffenden Lösung nur sehr schwer rein darstellbar ist, durch nachheriges Umkristallisieren erreicht werden kann. Baeyer[3] löste z. B. den Aminoindigo in verdünnter Salzsäure, neutralisierte mit Soda und gewann ihn aus der Lösung so zurück, daß er ihn aus ihr durch Natriumacetat wieder ausfällte. In derselben Weise verfuhr er mit Aminophtalsäureester.[4]

Im vorstehenden finden wir nähere Angaben über folgende Kristallisiermittel:

Aceton S. 152, 168.
Äther S. 152, 155.
Äthylalkohol S 154.
Äthylbenzoat S. 154.
Allylalkohol S. 157.
Ameisensäure S. 152.
Ammoniak, verflüssigtes S. 168.
Amylalkohol S. 157.
Anilin S. 158.

Benzol S. 158.
Benzylbenzoat S. 154.

Chinolin S. 159.
Chloroform S. 159.

Epichlorhydrin S. 161.
Essigsäure S. 152, 160.

Glycerin S. 157.

Methylalkohol S. 154, 157.
Methyläthylketon S. 161.

Naphtalin S. 161.
Nitrobenzol S. 161.

Ölsäure S. 166.

Petroläther S. 161.

Phenol S. 162.
Pyridin S. 162, 166.

Salpetersäure S. 154.
Salzsäure S. 152.
Schwefelkohlenstoff S. 163.
Schwefelsäure S. 152.
Schweflige Säure, verflüss. S. 166.

Thiophen S. 159.
Toluol S. 159. 164.

Wasser S. 151.

Xylol S. 159.

über Kristallisieren folgender Substanzen:

p-Acetylaminobenzoesäure S. 173.
Äthenyldi-p-tolyltriaminotoluol S. 173.
Äthylidenpropionsäuredibromid S. 173.
Akridonsulfosaures Baryum S. 151.

Aldoxime S. 173.
Amine S. 151.
Aminosäuren S. 156.
Anthracen S. 164 ff.
Anthrachinon S. 167, 168.
Anthrachinone, polyhydroxylierte S. 161.
Arabinsäure S. 170.

Bebeerin S. 150.
Benzidinderivate, gechlorte S. 162.
Benzotritolazin S. 160.
Berberin S. 160.
Bichlorhydurilsäure S. 152.
Bienenwachs, K-W aus S. 174.

[1] *Z. B.* 22. 423. — [2] *D. R. P.* 70281. — [3] *B.* 12. 1317. — [4] *B.* 10. 1079.

endlich über Aussalzen von:

Lösungs- und Verdünnungsmittel.

Einfluß der Lösungs- und Verdünnungsmittel.
Lösen und Extrahieren mittels kalter Lösungsmittel.
Menge des Lösungsmittels.
Auswahl und Art der Lösungs- und Verdünnungsmittel.
Lösungen anorganischer und organischer Alkalisalze als Lösungsmittel.
Extraktionsmittel.
Organische Lösungsmittel und anorganische Körper.

Einfluß der Lösungs- und Verdünnungsmittel.

Gilt in der Chemie allgemein der Satz: „corpora non agunt nisi fluida“, so gilt von der organischen Chemie außerdem im besonderen: Nur bei Verwendung richtiger Lösungs- und Verdünnungsmittel sind im gegebenen Falle gute Ausbeuten erzielbar. Unzählige Arbeiten haben sicher unter der Unkenntnis und Vernachlässigung dieses Grundsatzes gelitten oder sind geradezu gescheitert.

Die nachfolgenden Mitteilungen werden zur Bestätigung dieser Behauptung hinreichen. Man versäume daher in den vorkommenden Fällen nie, diesem scheinbar so nebensächlichen Punkte vor dem Ingangsetzen von Reaktionen in Gegenwart von Lösungsmitteln seine ganze Aufmerksamkeit zu schenken. Häufig wird alsdann die Wahl des richtigen Mittels durchaus keine schwierige sein. Liegt es doch geradezu auf der Hand, daß wenn, sagen wir, eine Reaktion sich am besten um 80° herum vollzieht, Benzol ein geeigneteres Lösungs- oder Verdünnungsmittel als Äther sein wird, usw. Aber so einfach liegen die Verhältnisse natürlich durchaus nicht immer.

Es ist scheinbar überflüssig erinnern zu wollen, daß das zu Lösende nicht chemisch auf das Lösungsmittel einwirken soll. Wenn auch beabsichtigter Weise dieses nicht eintreten wird, kann es dennoch unbeabsichtigt vorkommen. So ist Chloroform ein für Phenylhydrazin häufig gebrauchtes Lösungsmittel. Arbeitet man solche Lösung aber auf, so erhält man, wenn auch das Chloroform ganz säurefrei war, hernach ein wenig salzsaures Phenylhydrazin in gut ausgebildeten Kristallen. Den Grund hierfür haben wir schon im Abschnitt „Kristallisieren“ beim Chloroform kennen gelernt. Gerade dieses Verhalten hat schon zu manchen Irrtümern geführt, weil Phenylhydrazin doch oft zum Nachweis sehr geringer Mengen anderer Körper dient, die man zu diesem Zweck mit Chloroform auszuschütteln versucht, worauf man zur Lösung Phenylhydrazin setzt.

Lösen und Extrahieren mittels kalter Lösungsmittel.

Das Lösen bzw. Extrahieren von Körpern durch kalte Lösungsmittel erfolgt am besten unter Ausnutzung des Prinzips, daß schwerere Laugen in leichteren andauernd zu Boden sinken. Wir machten von ihm schon Gebrauch beim Entleeren von Einschlußröhren mit festgeschmolzenem Inhalt (siehe dort). Ein solcher Apparat, der zum bequemen und selbsttätigen Lösen von Salzen, Extrahieren von Harzen usw. dienen kann, besteht nach Ubber z. B. aus einem zylinderartigen Gefäß mit umgelegtem Rande, welches in seinem oberen Teile mit einem Kranz von Löchern versehen ist und unten[1] in ein enges Rohr ausläuft. Dieses mit einem Porzellansieb ausgestattete Gefäß *B* dient zur Aufnahme der zu lösenden Substanz und wird in einen beliebigen Behälter, welcher das Lösungsmittel enthält, am besten in einen Zylinder hineingehängt. Hierauf tritt die Flüssigkeit durch die kleinen Öffnungen an die zu lösende Substanz heran, löst Teile derselben auf und sinkt als

[1] *Ch. Z.* 1904. 958.

gesättigte Lösung durch das enge Rohr zu Boden, während gleichzeitig neue, unverbrauchte Schichten des Lösungsmittels durch die kleinen Öffnungen des oberen Teiles nachfließen. Nimmt man statt des geradwandigen Zylinders *A* ein recht enges Exemplar, welches oben einen so weiten Kropf hat, daß trotzdem das Gefäß *B* bequem hineingestellt werden kann, so wird man verhältnismäßig wenig Flüssigkeit zum Extrahieren brauchen. In diesem Falle wird man aber eigentlich das Gefäß *B* gar nicht nötig haben, sondern einfach einen Porzellantrichter mit geraden Wänden in den Kropf legen können. Anbringen eines Hahnes am Fuße des Zylinders würde ein bequemes Abziehen der konzentrierten Lösung gestatten. — Die Porzellansiebplatte verhindert auch hier das Mitreißen von festen Partikeln, und das Vorlegen eines Watte- oder Glaswollebausches, bzw. einer Scheibe Filtrierpapier gestattet ein gleichzeitiges Filtrieren der herzustellenden Lösung. Der abgebildete Apparat ist von DITTMAR & VIERTH, Hamburg, zu beziehen.



Fig. 102. Lösen und Extrahieren mittels kalter Lösungsmittel nach UBBER.

Menge des Lösungsmittels.

Wie sehr die Menge des Lösungsmittels, selbst wenn dieses Wasser ist, worauf im allgemeinen gewiß nicht Rücksicht genommen wird, die Ausbeute zu beeinflussen vermag, zeigt folgende Ausbeuteverbesserung.

Glykol wird seit 1880 allgemein nach der bequemen Methode von GROSHEINTZ[1] durch Kochen von Äthylenbromid mit Pottaschelösung dargestellt, und zwar soll man nach ihm 32 Teile Bromid, 250 Teile Pottasche und 350 Teile Wasser nehmen. Wenn die Darstellung auch allen ihr vorangegangenen Verfahren der Glykolgewinnung vorzuziehen ist und so zur allgemeinen Einführung gelangte, so litt doch auch sie bis 1897 an dem Nachteil sehr schlechter Ausbeuten und blieb Glykol ein ziemlich kostbarer Körper. In diesem Jahre beseitigten HAWARTH und PERKIN[2] diesen Übelstand. Die schlechten Ausbeuten der Methode sind nämlich, wie sie fanden, die Folge der Flüchtigkeit des Glykols mit Wasserdämpfen. Ihre Modifikation des Verfahrens beruht deshalb darauf, daß sie in einer verhältnismäßig geringen Menge Wasser große Mengen Äthylenbromid und Kaliumkarbonat sich umsetzen lassen. Sie verfahren dazu so, daß sie zuerst ganz in der bisherigen Art arbeiten, und nach beendigter Umsetzung, also wenn das Äthylenbromid nach längerem Kochen des Gemisches verschwunden ist, neue Mengen von Kaliumkarbonat und Äthylenbromid zu der Glykol enthaltenden Flüssigkeit zufügen, und diese Art zu arbeiten längere Zeit fortsetzen. Hat sich die Mischung so stark mit Kaliumbromid gesättigt, daß es beim Erkalten auskristallisiert, so filtriert man einfach von dem Salze ab, bevor man neue

[1] *B. Par.* 31. 293. — [2] *B.* 29. *R.* 287.

Mengen der beiden Reagenzien hinzufügt. Man kann nun auf diesem Wege mit 1 l Wasser innerhalb 10—14 Tagen 1 kg Glykol herstellen, wobei die Ausbeute 50—60 % der theoretisch möglichen beträgt.

Auswahl und Art der Lösungs- und Verdünnungsmittel.

Im folgenden finden wir speziell erwähnt:

Äther. Äthylenbromid. Alkohol. Amylacetat.
Benzol. Benzoeester.
Chloral. Chlorkohlenstoff. Chloroform.
Dimethylsulfat.
Eisessig. Epichlorhydrin.
Glycerin.
Methyläthylketon.
Naphtalin. Naphtoläthyläther. Nitrobenzol.
Paraffin. Paratoluidin. Phenol. Phenylacetat. Pyridin.
Schwefelkohlenstoff. Schweflige Säure.
Toluol.
Xylol.

und ferner:

Kochsalz. Infusorienerde. Sand.

Verfolgen wir einmal, um den Wert eines geeigneten Lösungsmittels kennen zu lernen, den Gedankengang TRAUBES, der ihn dahin führte, die als solche so brauchbare TIEMANN-REIMERsche Methode zur Synthese aromatischer Aldehyde, die in der von jenen angegebenen Form in vielen Fällen nur 5 % Ausbeute gibt, mehr als 20 Jahre später zu einer quantitativen auszugestalten.

Es war also REIMER und TIEMANN selbst, sowie KOPPE und anderen[1] gelungen, mit Hilfe dieser sogenannten TIEMANN-REIMERschen Reaktion eine große Anzahl von Aldehyden synthetisch herzustellen. Sie erhitzten dazu die Lösung eines Phenols in gewöhnlicher Natronlauge von wechselndem Gehalt mit Chloroform längere Zeit am Rückflußkühler zum Sieden. Daß diese Reaktion, obgleich sie zu technisch höchst wertvollen Körpern führen mußte, technisch unverwertbar blieb, lag nur in den schlechten Ausbeuten, indem neben wenig Aldehyd in der Hauptsache sich stets eine große Menge harziger, dunkelgefärbter Produkte bildeten.

Dabei waren sich die Entdecker über den Wert der etwaigen technischen Ausnutzung von vornherein klar. Denn schon 1876 gaben sie in ihrer zweiten Veröffentlichung über die Reaktion bekannt,[2] daß sie mittels ihrer soeben aufgefundenen Methode Vanillin synthetisch dargestellt hätten, und dieses war die erste Synthese desselben. Den Vorgang gibt folgende Gleichung wieder, wobei als Phenol das Oxymethylphenol, d. i. Guajakol angewendet ist.

$$\underset{\text{OH}}{\bigcirc}\text{O.CH}_3 + 3\,\text{NaOH} + \text{CHCl}_3 = \overset{\text{CHO}}{\underset{\text{OH}}{\bigcirc}}\text{O.CH}_3 + 3\,\text{NaCl} + 2\,\text{H}_2\text{O}.$$

[1] *B.* 9. 423 und 1268—14. 2015. — [2] *B.* 9. 424.

Technisch brauchbar wurde diese Methode also erst viel später durch TRAUB.[1] Er erkannte die Ursache der unbefriedigenden Ausbeute in folgendem, dem er in der mitzuteilenden Weise abzuhelfen wußte, womit denn zugleich die zahlreichen, in der Zwischenzeit gefundenen Synthesen des Vanillins in praktischer Beziehung auf diesem ältesten, in sinnentsprechender Weise ausgebauten Wege wohl überholt worden sind.

Er fand in erster Linie, daß es verfehlt ist, in das Reaktionsgemisch von Phenol, Chloroform und Alkali von Anfang an einen großen Überschuß von Alkali zu bringen, unter dessen Einfluß ein beträchtlicher Teil des Aldehyds verharzen muß, weil Aldehyde doch unter diesen Bedingungen allgemein zur Verharzung neigen. Dem begegnete er dadurch, daß eine Lösung des Phenols und Chloroforms zuerst nur mit Wasser, also ganz ohne Alkali, am Rückflußkühler zum Sieden gebracht wurde. Der siedenden Lösung ließ er dann langsam durch einen Tropftrichter die vorgeschriebene Menge Lauge zufließen. Das Ergebnis dieser Modifikation war schon ein bedeutend befriedigenderes; immerhin bilden sich auch hier noch beträchtliche Mengen von dunkelrot gefärbten Harzen. Es war also auch hier noch nicht die Einwirkung des Alkalis auf die schon gebildeten Aldehyde vermieden.

Weiter ist, wenn man darauf aufmerksam gemacht wird, nicht schwer einzusehen, daß ein prompter Reaktionsverlauf bei der Schwerlöslichkeit des Chloroforms und der ziemlich großen Beständigkeit desselben gegenüber wässerigen Laugen nicht denkbar ist. Immer wird ein Teil des Alkalis zur Verharzung verbraucht werden, sofern er nicht zur Reaktion mit Chloroform günstige Verhältnisse antrifft. Auch die relativ hohe Siedetemperatur des Gemisches trägt — bei der ausgesprochenen Neigung der wässerigen Alkalilaugen zur Überhitzung — viel zur Bildung von wertlosen Nebenprodukten bei. Infolgedessen ersetzte TRAUB das Wasser als Lösungs- und Verdünnungsmittel einfach durch Alkohol und die gewöhnliche Lauge durch eine alkoholische.

Der Erfolg entsprach hierauf den Voraussetzungen. Die Reaktion geht in viel kürzerer Zeit vor sich, die resultierende Lösung ist in der Regel kaum gelb, selten eine Nuance dunkler gefärbt, nnd das daraus abscheidbare Produkt besteht fast ausschließlich aus Aldehyden ohne harzige Beimengungen.

Dieses außerordentlich günstige Resultat ist somit lediglich folgenden Umständen zuzuschreiben:

1. Die Verwendung von Alkohol an Stelle von Wasser als Lösungs- und Verdünnungsmittel begünstigt die leichtere Zersetzung des die Aldehydgruppe liefernden Chloroforms, und gestattet demnach rascher und infolge des niedrigeren Siedepunkts bei niedrigerer Temperatur zu arbeiten, als dies bei Anwendung von Wasser möglich ist.

2. Die Anordnung, die alkoholische Alkalilauge in dem Maße der Phenollösung zuzuführen, als sie zur Zersetzung des Chloroforms gebraucht wird, bewirkt, daß eine Zersetzung des schon gebildeten Produkts bzw. des noch nicht in Reaktion getretenen Phenols, das doch sehr empfindliche Nebengruppen tragen kann, durch das Alkali möglichst vermieden wird.

---

[1] *D. R. P.* 80195.

3. Die Alkalimenge kann jetzt erheblich vermindert werden, welche Verminderung in ähnlichem Sinne wirkt.

4. Können unter den neuen Verhältnissen nicht nur kleine Quantitäten (ehemals[1] durfte eine Menge von 5 g Guajakol nicht überschritten werden), sondern auch solche von mehreren Kilogrammen auf einmal in Arbeit genommen werden. Als Beispiel sei die nun erfolgreiche Überführung des Guajakols in Metamethoxysalicylaldehyd und Vanillin angeführt, welche uns die technische Verwendung der abgeänderten Methode durch Traub zeigt.

10 kg reines Kristallguajakol werden in der zehnfachen Menge Alkohol von 95 % gelöst und dann mit 50 kg Chloroform versetzt. Die Lösung erwärmt man zunächst am Rückflußkühler bis fast zum Sieden. Man läßt nun ohne weitere Wärmezufuhr durch eine geeignete Vorrichtung eine alkoholische Lösung von 25 kg Kaliumhydroxyd oder der äquivalenten Menge Natriumhydroxyd zufließen. Sofort beginnt unter Abscheidung von Chlorid eine lebhafte Reaktion, das Gemisch kommt ins Sieden und verbleibt von selbst darin, bis die gesamte alkoholische Lauge zugeflossen ist. Nach dem Ansäuren mit Salz oder Schwefelsäure wird der Alkohol mit dem überschüssigen Chloroform abdestilliert, um später wieder verwendet zu werden. Aus dem Destillationsrückstand werden Vanillin

CHO; O.CH_3; OH und Metamethoxysalicylaldehyd OHC; O.CH_3; OH

extrahiert, worauf sie getrennt und gereinigt werden. Hierbei zeigt sich, daß unter den so veränderten Verhältnissen dieser Aldehydgewinnungsmethode die Aldehydgruppe bei ihrem Eintritt in das Phenol die Parastellung gegen die Orthostellung bevorzugt, was im angeführten Falle in Rücksicht darauf, daß das Vanillin die Paraverbindung ist, technisch ganz besonders wertvoll ist.

Bei der Darstellung von Oxyaldehyden nach der Tiemann-Reimerschen Reaktion entstehen übrigens nach neueren Mitteilungen von Auwers und Keil,[2] die hier nicht übergangen werden sollen, stets chlorhaltige cyklische Ketone. Die Ausbeute an ihnen hängt wesentlich von der Konstitution der angewandten Phenole ab, so gibt o-Kresol sehr wenig, as.m-Xylenol 30 Prozent, Pseudokumenol 42 Prozent Chlorprodukt.

Wie Wohl[3] gefunden hat, läßt sich Cellulose in Gegenwart von Pyridin leicht durch Acetylchlorid acetylieren (siehe im Abschnitt Acylieren), während die älteren Methoden zur Darstellung von acetylierter Cellulose (Verwendung von Acetylchlorid und Zinkacetat oder Magnesiumacetat[4] unter Zugabe von Nitrobenzol) nur schwierig zu brauchbaren Resultaten führten. Doch wurde auch in Gegenwart von Pyridin die Methode erst leicht durchführbar, als er zum Gemisch ein Lösungsmittel für den durch die Reaktion sich bildenden Celluloseester fügte, um dadurch immer neue Schichten der unlöslichen Cellulose freizulegen. Als Lösungsmittel können hier Nitrobenzol, Aceton, Naphtalin usw. dienen, welche hernach durch Wasser oder Alkohol

[1] *B.* 14. 2015. — [2] *B.* 35. 4207. — [3] *D. R. P.* 139669. — [4] *D. R. P.* 86368.

vom Celluloseester getrennt werden. Man tränkt z. B. 10 kg geschnittene Papiermasse — während die älteren Verfahren nur für Cellulose in allerfeinster Verteilung anwendbar waren — mit einer Lösung von 20 l Pyridin in 60 l Nitrobenzol, und läßt Acetylchlorid so langsam zufließen, daß die Temperatur nicht über 100° steigt. Nach zweistündiger Digestion bei 80—90° wird die Masse in überschüssigen Alkohol gegossen und der als Rückstand verbleibende Celluloseester ausgewaschen und getrocknet. Nimmt man statt des Acetylchlorids 30 l Benzoylchlorid, und digeriert 2 Stunden bei 150°, so bekommt man ein Gemenge von Di- und Tribenzoylcelluloseester.

HOFMANN[1] hatte bereits beobachtet, daß Natrium mit Chlornitrobenzol einen Körper von der Formel $ClC_6H_4-\underset{|\atop Na}{N}-O-\underset{|\atop Na}{N}-C_6H_4Cl$ liefert, aber die entsprechende Verbindung aus dem Nitrobenzol in ätherischer Lösung nicht zu erhalten vermocht. Später fand Löw,[2] daß wenn man Natrium auf eine siedende Benzollösung von Nitrobenzol wirken läßt, sich wohl das Metall mit einem braunen Überzug überzieht, der aber auch bei tagelangem Sieden jede weitere Reaktion hindert. Als er jedoch Toluol zum Sieden brachte, in welchem Natrium schmilzt, und nun eine Lösung von Nitrobenzol in Toluol langsam zufließen ließ, bildete sich bei öfterem Umschütteln des Kolbens die braune Natriumverbindung des Nitrobenzols so reichlich, daß die Flüssigkeit schließlich ganz von der Verbindung erfüllt war.

Das folgende Beispiel zeigt uns die Übertragung eines Oxydationsverfahrens, das für die wässerigen Lösungen von mittels Essigsäure in Lösung gebrachten Basen durchaus verwendbar ist, auf in Wasser auch in Form ihrer Salze unlöslicher, aber ersteren hinsichtlich ihrer Struktur nahestehender Basen. Hierbei kommt an Stelle des Wassers Phenol als Lösungs- und Verdünnungsmittel zur Anwendung, welches sich als brauchbar erweist. Doch daraufhin muß wieder ein anderes Oxydationsmittel, als im ursprünglichen Verfahren angewandt werden. Aber die Oxydation der in wässeriger Lösung nicht im gewünschten Sinne oxydierbaren Basen wird nunmehr erreicht.

Durch gemeinsame Oxydation gleicher Moleküle p-Aminodialkylanilin[3] und o-Aminodimethyl-p-toluidin kann man nämlich unter Austritt einer Methylgruppe aus dem o-Aminodimethyl-p-toluidin wertvolle Farbstoffe gewinnen. Die Reaktion bietet bei im Wasser löslichen Ausgangsmaterial keine Schwierigkeit. Man oxydiert z. B. 19 Teile α_1-α_2 Naphtylendiamin[4] mit 15 Teilen Aminodimethyl-p-toluidin in wässeriger Lösung mit 30 Teilen Kaliumpyrochromat und Essigsäure, filtriert den entstandenen Niederschlag ab und zerlegt ihn durch einstündiges Kochen mit Salzsäure, worauf man den Farbstoff mit Kochsalz aussalzt. Anders liegt also die Sache, wenn die eine der Komponenten oder beide in Wasser kaum löslich oder ganz unlöslich sind, wie das bei den Salzen des Tolyl-$\alpha_1\alpha_2$-naphtylendiamins der Fall ist. Diese Schwierigkeit wurde dann durch Anwendung von Phenol als Lösungsmittel und Braunstein als Oxydationsmittel behoben.

Dadurch gestaltet sich das Verfahren in diesem Falle folgendermaßen: 7,5 kg o-Aminodimethyl-p-toluidin,[5] 13 kg $\alpha_1\alpha_2$-Naphtylendiamin, 14 kg Koch-

---

[1] *B.* 5. 915. — [2] *B.* 30. 1578. — [3] *D. R. P.* 69188. — [4] *D. R. P.* 85231.
[5] *D. R. P.* 85233.

salz und 17 kg Braunstein werden in einem emaillierten, im Wasserbade stehenden, mit Rührwerk versehenen Kessel innig gemengt, worauf man 25 kg Phenol zusetzt. Die Masse ändert bei weiterem Rühren die Farbe und wird schließlich rot. Man heizt nun das Wasserbad an und rührt noch 2 Stunden bei 80—90°. Nach beendeter Farbstoffbildung löst man Phenol und Kochsalz in wenig warmem Wasser und kocht das rohe Reaktionsprodukt mit angesäuertem Wasser wiederholt aus, worauf man aus den vereinigten Filtraten den Farbstoff aussalzt.

Überhaupt scheinen dem Phenol als Lösungs- und Verdünnungsmittel so viele gute Eigenschaften zuzukommen, daß es eine weit häufigere Anwendung verdient, als ihm gegenwärtig zuteil wird.

Während bei der Einwirkung von Chloralhydrat auf Derivate des Anilins ganz ungenügende Ausbeuten erhalten werden, werden diese nahezu quantitativ, wenn man Phenol als Verdünnungsmittel für das Anhydrid desselben anwendet. Löst man z. B.[1] 14 Teile Chloral (Anhydrid) in 9 Teilen Phenol und läßt in die Lösung 12 Teile Dimethylanilin einfließen, so kristallisiert nach 24 Stunden das Dimethylparaaminophenyloxytrichloräthan in reichlichster Menge aus.

Nach Angaben vom Jahre 1905[2] ist Phenol auch das beste Mittel zur Indigoreinigung, wenn man die Phenolmenge so wählt, daß sich nur die Verunreinigungen lösen, eine Lösung des Indigos aber nur in Spuren eintritt. Dieses Verfahren hat gegenüber sämtlichen bis dahin zur Reinigung von Indigo bekannt gewordenen Verfahren (siehe z. B. weiterhin beim Pyridin) den Vorzug, daß man damit durch eine verhältnismäßig einfache Operation nahezu chemisch reinen Indigo von über 99 Prozent Farbstoffgehalt darstellen kann. Dazu wird 1 Teil feingemahlener Indigo unter Rühren mit 3 Teilen Rohkarbolsäure innig gemischt und im Ölbade unter Weiterrühren auf 120—140° erhitzt. Nach dem Erkalten wird der Kesselinhalt abgesaugt, zunächst mit Karbolsäure, dann zur Entfernung dieser mit verdünnter Natronlauge und schließlich mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen ist der Indigo also nahezu hundertprozentig. Statt des Phenols kann man auch Kresole usw. oder die Äther dieser Verbindungen, z. B. Naphtoläther,[3] verwenden. Dazu erhitzt man die Mischung von 1 kg Indigo und 3 kg Naphtoläthyläther auf 150—160°, filtriert nach dem Erkalten ab, wäscht erst mit dem Naphtoläther und dann mit Alkohol nach, worauf man trocknet.

Nach EINHORN[4] wirken α-Pikolin und Chloral in molekularer Menge direkt aufeinander unter Bildung von Pyridyltrichloroxypropan.

$$C_5H_4N{-}CH_3 + HOC.CCl_3 = C_5H_4N{-}CH_2{-}CH.OH{-}CCl_3.$$

Doch tritt derartige Verharzung ein, daß infolgedessen die beabsichtigte Weiterverarbeitung dieses Körpers zur Pyridylmilchsäure hätte unterbleiben müssen, wenn nicht schließlich die Gegenwart eines passenden Verdünnungs-

[1] *D. R. P.* 49844 und 61551. — [2] *D. R. P.* 158500. — [3] *Franz. Brev.* 338311.
[4] *Ann.* 265. 210.

mittels, als welches ihm Amylacetat diente, die Ausbeute aus 100 g Pikolin auf mindestens 125 g salzsaures Pyridyltrichloroxypropan gebracht hätte. 50 ccm α-Pikolin und 45 ccm Chloral wurden dazu in 175 ccm Amylacetat zur Lösung gebracht und in einem auf 140°—150° erhitzten Bade 10 Stunden unter Rückfluß gebracht. Beim Ausschütteln der erkalteten Lösung mit verdünnter Salzsäure ging darauf das Kondensationsprodukt in die wässerige Flüssigkeit über.

Das soeben genannte Chloral ist übrigens auch seinerseits Lösungsmittel für zahlreichste Stoffe. So löst sich in ihm Stärke. Im mit Alkohol verdünnten Chloral lösen sich sehr viele Salze von Alkaloiden, oft sogar die Tannate dieser Verbindungen. Ebenso sind die Mehrzahl künstlicher Farbstoffe und eine große Anzahl natürlicher Farbstoffe wie z. B. Chlorophyll und Blutfarbstoff in ihm löslich.

Im Anschluß hieran sei auch gleich erwähnt, daß nach BECKMANN[1] Äthylenbromid ein sehr geeignetes Mittel zur Extraktion von Fetten aus Gewürzen ist, und zwar aus dem Grunde, weil man aus der Gefrierpunktserniedrigung, die hernach das Äthylenbromid zeigt, Schlüsse auf die Reinheit der Gewürze ziehen kann.

Dimethylsulfat, dessen hinterlistige Giftwirkungen wir im Abschnitt „Estergewinnung“ besprechen werden, besitzt nach VALENTA[2] die Eigenschaft, Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe, wie sie im Steinkohlenteer vorkommen, bei gewöhnlicher Temperatur leicht aufzulösen oder sich mit ihnen und daher auch mit Steinkohlenteerölen in jedem Verhältnisse mischen zu lassen. Dagegen löst es die Kohlenwasserstoffe mit offener Kohlenstoffkette, welche im Rohpetroleum vorkommen, nicht, weshalb es auch die Petroleumdestillate, wie Petroläther, Benzin, Putzöl, Petroleum, leichte und schwere Mineralöle in der Kälte nicht löst. Auch Harzöle sind nur sehr wenig in kaltem Dimethylsulfat löslich. Er hat dieses Verhalten der in Rede stehenden Öle zur technisch so gut wie quantitativen analytischen Trennung der Teeröle von Mineralölen, Harzölen oder von Mischungen beider benutzt.

Glykokoll, also Aminoessigsäure, stellt man entweder durch Einwirkung von Ammoniak auf Chloressigsäure,[3] oder auf das Nitril[4] der Glykolsäure, das hernach mit Alkalien[5] verseift wird, dar. Auf beide Arten erhält man reichliche Mengen von Glykokoll, aber daneben viel Salmiak, Kochsalz usw. Nun ist Glykokoll im Wasser gerade so löslich wie diese anorganischen Salze, was seine Reindarstellung sehr erschwert, denn die Methode von KRAUT[6] es als Glykokollkupfer zu gewinnen, ist, wenigstens technisch, ungenügend. Da wurde gefunden, daß das Glykokoll im Gegensatz zu den anorganischen Salzen in Glycerin[7] schon bei Wasserbadtemperatur leicht löslich ist. Man bringt somit das das Glykokoll enthaltende Reaktionsgemisch zur Trockne und erhitzt es alsdann mit möglichst hochprozentigem Glycerin auf 100—150°. Die anorganischen Salze setzen sich bald zu Boden, und man zieht die noch warme Glykokolllösung von ihnen ab. [Sie läßt sich mit o-Chlorbenzoesäure (siehe im Abschnitt „Katalytische Wirkungen“ beim Kupfer) sogleich auf Phenylglycinkarbonsäure für die Indigosynthese weiter verarbeiten.] Um

---

[1] *Ch. Z.* 30. 484. — [2] *Ch. Z.* 30. 266. — [3] *B.* 33. 70. — [4] *Ann.* 278. 237.
[5] *D. R. P.* 169186. — [6] *Ann.* 266. 295. — [7] *D. R. P.* 141976.

aus ihr das Glykokoll zu gewinnen, kann man das Glycerin im Vakuum abdestillieren oder mit überhitztem Wasserdampf abtreiben. Auch kann man das Glykokoll durch Methyl- oder Äthylalkohol ausfällen. In gleicher Weise lassen sich Monomethylglykokoll (Sarkosin), das man mittels Methylamin erhält, und die entsprechenden sonstigen Homologen mittels Glycerin rein gewinnen.

Auch Pyridin ist ein bisher viel zu wenig verwendetes Lösungs- oder Verdünnungsmittel. So soll es die im synthetischen Indigo vorhandenen bereits erwähnten braunrot bis rot gefärbten Nebenprodukte ebenfalls leicht auflösen. Dazu soll fein gemahlener Indigo mit dem fünffachen Gewicht Pyridinbasen[1] übergossen und gut damit gemischt werden. Alsdann erhitzt man einige Stunden unter Rückfluß, und wäscht schließlich so lange auf dem Filter mit frischem Pyridin aus, bis letzteres nicht mehr rot abläuft.

Ganz außerordentlich viel wird als Lösungsmittel der Eisessig verwendet. Aber auch die gesamten von uns als Ausschüttelungsmittel genannten, sowie ein großer Teil der Kristallisiermittel dienen dazu. So gab Bischoff[2] zu 90 g Methylmalonsäureester 120 ccm Xylol, und erwärmte das Gemisch alsdann mit 11,5 g Natrium am Rückflußkühler, und das gleiche Verdünnungsmittel verwandte Brühl[3], nachdem die Einwirkung von Natrium auf mit Äther oder Toluol verdünntes Borneol sich als ungenügend erwiesen hatte. Auch verdünnte letzterer[4] β-Methylaminokrotonsäureanilid mit Benzoesäureester, als es zwecks Benzoylierung mit Natronlauge und Benzoylchlorid durchgeschüttelt werden sollte.

Nach Erdmann[5] trennt man den acetylierten Anthranilidoacetonitrilmethylester (siehe dessen Darstellung im Abschnitt „Acylieren beim Essigsäureanhydrid") vom unangegriffen gebliebenen Ester durch Lösen in 10 T. Naphtalin, weil es nur ersteren leicht löst.

Phenanthren gibt nach Zetter[6] verschiedene Bromderivate, je nachdem die Einwirkung in Schwefelkohlenstoff- oder Ätherlösung statthat, und Pinner[7] vermochte mehrfach gebromten Aldehyd nur nach Verdünnung des Ausgangsmaterials mit Essigester zu erhalten, während bei Gegenwart von Schwefelkohlenstoff oder Chlorkohlenstoff faßbare Produkte nicht zu erzielen waren.

Hofmann und Geiger, Martius, sowie Nietzky hatten das Aminoazoparatoluol vergeblich aus Paratoluidin, welches in Alkohol gelöst war, darzustellen versucht, während Nölting und Witt[8], indem sie die Umlagerung des Diazoaminoparatoluols in einer Lösung von geschmolzenem Paratoluidin vornahmen (für Diazoaminobenzol war schon früher Anilin angewandt worden), ohne jede Schwierigkeit den gesuchten Aminoazokörper erhielten.

Nach Beringer[9] sind, namentlich zum Extrahieren von Farbstoffen aus Pflanzen, allen gebräuchlichen Lösungsmitteln wie Alkohol, Äther, Aceton oder Gemischen wie Wasser und Glycerin usw. die Ketone, welche oberhalb

---

[1] *D. R. P.* 134139. — [2] *B.* 24. 1046. — [3] *B.* 24. 3378. — [4] *B.* 25. 1873.
[5] *D. R. P.* 123695. — [6] *B.* 11. 169. — [7] *Ann.* 179. 68. — [8] *B.* 17. 78.
[9] *D. R. P.* 104106.

79° sieden, wie Methyläthylketon, Äthylbutylketon, Valeron usw. bei weitem überlegen.

Epichlorhydrin[1] und auch Phenylacetat[2] lösen Schießbaumwolle in beliebigen Mengen klar auf, was andere Mittel kaum tun. Vielleicht sind sie auch als Lösungsmittel für sonstige Salpetersäureester aliphatischer mehrwertiger Alkohole verwendbar.

Erwähnt sei, daß Toluol[3] ein passendes Verdünnungsmittel für Phosphoroxychlorid ist.

Wolden[4] fand in der flüssigen schwefligen Säure ein neues anorganisches ionisierendes Lösungsmittel von großer Brauchbarkeit. Die Schar der Substanzen, die von diesem Medium in oft unbegrenzter Menge gelöst werden, ist höchst umfangreich. Hierbei tritt noch ein weiteres Moment hinzu, indem sehr viele Verbindungen — sowohl Salze als auch indifferente Stoffe wie Kohlenwasserstoffe — sich mit charakteristischer Farbe in dem flüssigen Schwefeldioxyd lösen. Leicht löslich sind von anorganischen Salzen z. B. Bromkalium (farblos), Jodkalium, Jodnatrium (beide mit gelber Farbe), sublimiertes Eisenchlorid, Kobaltrhodanid; von organischen Stoffen viele Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Säuren, Ester, Basen, Salze usw. Als Wechselzersetzung von Neutralsalzen führt er an, daß Schwefligsäurelösungen von Kaliumjodid und Trimethylammoniumchlorid unter Ausscheidung von unlöslichem Kaliumchlorid aufeinander einwirken.

$$\underset{\text{(löslich)}}{KJ} + \underset{\text{(löslich)}}{NH(CH_3)_3Cl} = \underset{\text{(Fällung)}}{KCl} + \underset{\text{(löslich)}}{NH(CH_3)_3J};$$

und weiter als Umsetzung zwischen Neutralsalz und Säure: wird α-Bromisobuttersäure, in flüssiger schwefliger Säure gelöst, mit der Lösung von Jodkalium zusammengebracht, so tritt Wechselwirkung unter Fällung von unlöslichem bromisobuttersaurem Kalium ein:

$$KJ + (CH_3)_2CBr - COOH = \underset{\text{(unlöslich)}}{(CH_3)_2CBr - COOK} + HJ.$$

Eine ganz andere Art der Verdünnung ist die nicht mehr sehr beliebte Zugabe von Sand, Talkum, Infusorienerde, Kochsalz[5] usw. zu Flüssigkeiten und festen Körpern. Der Infusorienerde kommen aber oft sehr günstige Wirkungen zu, wie wir namentlich beim Sulfonieren erfahren werden, die mit der Verdünnung als solcher nichts zu tun haben, sondern wohl auf einer Oberflächenanziehung beruhen.

Heusler[6] teilt mit, daß er, nachdem er, um aromatische Diazoaminoverbindungen ohne Gefahr einer Explosion zersetzen zu können, anfangs trockenen Sand als Verdünnungsmittel angewandt hatte, im flüssigen Paraffin ein weit bequemeres Mittel kennen gelernt habe. Übergießt man z. B. Diazoaminobenzol oder seine Homologen mit der acht- bis zehnfachen Gewichtsmenge dieses Materials, so löst sich beim Erwärmen die Diazoaminoverbindung auf, und bei weiterem Erhitzen findet eine durchaus ruhige Stickstoffentwickelung statt.

Schließlich mag noch erwähnt sein, daß manche festen Körper beim

[1] *Ch. Z.* 1897. 97. — [2] *Amer. Pat.* 797378. — [3] *D. R. P.* 81264. — [4] *B.* 32. 2862.
[5] *B.* 27. 2165. — [6] *Ann.* 260. 228.

Zusammenbringen sich gegenseitig auch ohne Anwesenheit von Lösungsmitteln verflüssigen. Reibt man z. B., was zuerst BROWN beobachtet hat, gleiche Teile Chloralhydrat und Kampher oder Menthol zusammen, so erhält man ein dickflüssiges, nicht mehr erstarrendes Liquidum.[1]

Auch teilt WALLACH[2] mit, daß 2 von ihm dargestellte isomere Oxime, obwohl jedes für sich gut kristallisiert, sich beim Zusammenreiben alsbald verflüssigen und monatelang ölig bleiben.

Lösungen anorganischer und organischer Alkalisalze als Lösungsmittel.

Wir finden die Lösungen folgender Körper besprochen:

Alaun. Anisolsulfosäure.
Borax.
Harnstoff.
Kochsalz. Kresotinsaures Natrium.
Naphtylsulfinsaures Natrium. Natriumbisulfit.
Ölsaures Kalium (Seifen).
Phenylxylyläthansulfosaures Kalium.
Salicylsaures Natrium.
Toluolsulfosaures Natrium.

In der Färberei ist lange bekannt gewesen, daß sich manche organischen Farbstoffe in Salzlösungen auflösen, die sich im reinen Wasser kaum oder überhaupt nicht lösen. So löst sich Purpurin (Trioxyanthrachinon) in siedender Alaunlösung, ja sogar die im Wasser ganz unlösliche Thonerdeverbindung des Farbstoffs, also der Lack dieses Farbstoffs, löst sich in siedender Alaunlösung. Die Löslichkeit des Purpurins in solchen Lösungen findet man wieder in neueren Patenten dazu benutzt, es aus Gemischen von Farbstoffen zu entfernen, wenn die ihm beigemischten Farbstoffe diese Löslichkeit nicht zeigen. Auch SCHUNCK und RÖMER[3] geben an, daß Purpurin vom Alizarin kaum anders als durch mehrmaliges Umkristallisieren aus heißem Alaunwasser, welches Alizarin kaum löst, getrennt werden kann.

Ebenso ist kalt gesättigte Boraxlösung Lösungsmittel für viele sonst wasserunlöslichen Farbstoffe. Hat man z. B. Sandelholz mit Wasser ausgekocht, um ihm die Gerbsäure zu entziehen, so zieht die Boraxlösung nachher den Farbstoff, der den Namen Santalin führt, völlig aus. Er kann dann aus dieser Lösung durch Schwefelsäure gefällt werden. Die Untersuchungen in der Hinsicht rühren von PALM[4] her.

LINK[5] hat zuerst Seifenlösungen zum Lösen von Teerölen benutzt, denn er schlug zur Reinigung des Rohnaphtalins schon 1885 vor, dieses in einem mit Rührwerk versehenen Apparat längere Zeit bei 85° mit Seifenlösung zu behandeln, wobei sich die Masse größtenteils löst. Letztere wird in großen Gefäßen durch Zusatz von Wasser auf 50° abgekühlt, das Ausgeschiedene

[1] *Ar.* 1895. 6. — [2] *Ann.* 262. 340. — [3] *B.* 10. 551. — [4] *Z. A.* 22. 324.
[5] *D. R. P.* 35168.

zentrifugiert und destilliert, worauf das Naphtalin nahezu chemisch rein übergeht und hernach zu einer blendend weißen Masse erstarrt.

Eine zum Aufschließen wasserunlöslicher Stoffe vorzüglich geeignete Kaliseife stellt man nach Beysen[1] dar durch Zusammenschütteln von 500 T. geschmolzenem Kokosöl, 330 T. Kalilauge von 40° Bé. und 200 T. Spiritus. Die Verseifung tritt unter Selbsterhitzung schnell ein. Die gebildete gallertige Seife neutralisiert man mit Ölsäure und löst sie mit destilliertem Wasser zu 2000 T. einer flüssigen etwa 50proz. Kaliseife, die Kreosot, Paraform usw. gut aufnimmt. Daß grade ölsaures Kalium auch zu einem guten wässerigen Lösungsmittel für basische Anilinfarbstoffe verwendbar ist, ist ausführlich in einem französischen Patent[2] dargelegt. Darnach erhält man z. B. eine schnell trocknende Kopiertinte durch Erwärmen von 6 T. Benzylviolettbase, 20 T. Ölsäure, 100 T. Druckerschwärze und 4 T. Kalilauge vom spez. Gewicht 1,36.

Praktisch wichtig ward ferner, daß, nachdem Fränkel[3] den hohen Desinfektionswert der zu jener Zeit für im Wasser ganz unlöslich geltenden Steinkohlenteerkresole konstatiert hatte, die Beobachtung gemacht wurde, daß diese Kresole in stark alkalischen Seifenlösungen löslich sind, was zur Herstellung von Lysol,[4] Kreolin, Sapokarbol usw. führte.

Die Vermeidung des Nachteils der starken Alkalität der Seifenlösungen ist hernach auch erreicht worden, indem sich herausgestellt hat, daß die Kresole auch mittels salicylsauren[5], oder besser kresotinsauren Natriums in neutrale wässerige Lösungen zu bringen sind. Das Solveol[6] ist die Lösung von Kresolen in kresotinsaurem Natrium, das Solutol[7] die Lösung von Kresol in Kresolnatrium. In ganz besonderem Maße sollen aber wässerige Lösungen der Alkalisalze der Phenylxylyläthansufosäuren[8] die Eigenschaften haben, Teeröle sowie Kresole und deren Homologe lösen zu können.

Auch das sonst nur mittels Essigsäure in Lösung zu bringende o-Nitrophenylmilchsäureketon kann auf diesem Wege leicht in Lösung erhalten werden, was für die Indigofärberei von großem Werte ist. So soll man 1 kg Keton[9] mit 3 kg p-toluolsulfosaurem Natrium, oder 3 kg m-Xylolsulfosäure mischen, wobei ein beständiges Produkt erhalten wird, das sich in 10 T. Wasser löst.

In gleicher Weise wie mit den Phenolsulfosäuren verbinden sich die Aminokarbonsäureester mit den Sulfosäuren der Phenoläther zu wasserlöslichen Verbindungen. So erhält man die Verbindung der Anisolsulfosäure mit dem p-Aminobenzoësäureäthylester[10]

$$C_6H_4<\begin{matrix}O.CH_3\\SO_3H\end{matrix} + C_6H_4<\begin{matrix}NH_2\\COO.C_2H_5\end{matrix},$$

wenn man das durch zweistündiges Erhitzen äquivalenter Mengen Anisol und Schwefelsäure auf dem Wasserbade erhaltene Sulfonierungsgemisch mit dem gleichen Gewichte Wasser verdünnt und in die warme Lösung den vierten Teil ihres Gewichts an p-Aminobezoeester einträgt. Zunächst geht alles in Lösung, aber bald scheidet sich die neue Verbindung in Kristallen ab.

---

[1] *Apoth. Ztg.* 19. 189. — [2] *Franz. Brev.* 338 857. — [3] *Zeitschr. f. Hygiene* 6. 521.
[4] *Ar.* 1891. 197. — [5] *D. R. P.* 57842. — [6] *Deutsche med. Wochenschr.* 18. 841.
[7] *Pharmaceut. Centralhalle* 34. 655. — [8] *D. R. P.* 72101 und 147790.
[9] *D. R. P.* 148943, siehe aber auch *D. R. P.* 160783. — [10] *D. R. P.* 149345.

Bei der vielfachen Verwendung, die das **Phenylhydrazin** findet, sei darauf hingewiesen, daß auch diese im Wasser doch ganz unlösliche Verbindung zu den in Salzlösungen löslichen gehört.

So teilt Otto[1] mit, daß, wenn man zu einer Lösung von nicht zu wenig naphtylsulfinsaurem Alkali Phenylhydrazin fügt, sich dieses beim Schütteln sofort auflöst, und eine Flüssigkeit entsteht, die sich in jedem Verhältnis mit Phenylhydrazin mischen läßt. Dieser Flüssigkeit, die auf Zusatz von Wasser kein Phenylhydrazin ausscheidet, läßt sich das Phenylhydrazin, welches, wenn es sich in Wasser suspendiert befindet, leicht mit Äther ausgeschüttelt werden kann, durch diesen nur äußerst schwer wieder entziehen. Gleiches Verhalten zeigt Phenylhydrazin gegenüber Seifenlösungen und solchen von salicylsaurem Natrium. Will man also Phenylhydrazin nicht in der üblichen Weise in alkoholischer oder ätherischer Lösung anwenden, obgleich es trotzdem gelöst sein soll, so mag man auf diesem Wege zu seinem Ziele gelangen können.

Auch viele Eiweißstoffe sowohl tierischen wie pflanzlichen Ursprungs sind in reinem Wasser nicht löslich, können aber mittels Kochsalzlösung und ähnlichen Salzlösungen in Lösung gebracht werden. Von all diesen Salzlösungen scheint nach neueren Erfahrungen die des Natriumbisulfits hervorragend brauchbar zu sein, weil es besonders aus pflanzlichem Rohmaterial Eiweißstoffe sehr reichlich extrahiert. Sollte das vielleicht damit zusammenhängen, daß es auf die in den Eiweißstoffen anzunehmenden Aldehydgruppen wirkt, indem es sich an diese addiert, und so wasserlösliche Verbindungen von ihm mit Eiweiß entstehen?

Bedenkt man die erstaunliche lösende Kraft des Harns für Stoffe aller Art, die wohl nur auf der Anwesenheit des Harnstoffs in ihm beruhen kann, so sollte man meinen, daß Harnstofflösungen Lösungsmittel für viele Körper abgeben müssen.

Es sei zum Schluß darauf hingewiesen, daß diese Verhältnisse sich nicht nur bei organischen und organisierten Körpern finden, sondern daß ähnliches von der anorganischen Chemie her bekannt ist. Löst sich doch das im Wasser unlösliche Bleisulfat reichlichst in Natriumacetatlösung.

Organische Lösungsmittel und anorganische Körper.

Wir finden folgende Lösungsmittel besprochen:

Aceton, Äther, Äthylalkohol (nebst abweichendem Verhalten vom Methylalkohol), **Allylalkohol, Amylalkohol, Anilin.**
Benzol,
Essigester,
Methylalkohol,
Pyridin.

Häufig hat man **Lösungen anorganischer Körper** auf organische Flüssigkeiten namentlich **alkoholische Lösungen**, wirken zu lassen.

[1] *B.* 27. 2131.

Man wähle, wenn es sich um anorganische Salze handelt, da ihre wässerigen Lösungen meist zu schlechten Ausbeuten Veranlassung geben, hierzu womöglich solche Salze, die in Alkohol löslich sind. Statt Brom- oder Jodkalium nehme man also das in Alkohol leicht lösliche Brom- oder Jodnatrium. Für Sulfocyankalium bietet das in Alkohol sehr leicht lösliche von TSCHERNIAC[1] zuerst empfohlene Baryumsalz einen trefflichen Ersatz. Auch Chlorkupfer, Chlorblei und essigsaures Blei sind z. B. in Alkohol gut löslich, und GABRIEL[2] reinigte unreines Äthylmercaptophtalimid so, daß er zur heißen alkoholischen Lösung eine heiße alkoholische Lösung von Bleizucker, welche mit etwas Eisessig geklärt war, gab, worauf die unlösliche Mercaptan-Bleiverbindung ausfiel. Eine den erwähnten Salzen entsprechende Cyanverbindung zur Vertretung des Cyankaliums scheint nicht bekannt zu sein; vielleicht eignet sich das Cyanquecksilber oder das kaum untersuchte Cyancalcium dazu. Wir lassen hier nun eine von LOBRY DE BRUYN[3] aufgestellte Tabelle folgen. Darnach lösen bei Zimmertemperatur

Körper	Methylalkohol Prozente	Äthylalkohol Prozente
NH_4Cl	3,35	0,62
Na Br	17,0	—
K Br	1,51	0,13
NaJ	77,7	43,1
KJ	16,5	1,75
NH_4NO_3	17,1	3,8
$AgNO_3$	3,72	3,1
$NaNO_3$	4,42	0,31
KCN	4,91	0,87
$NH_2OH.HCl$	16,4	4,43
$BaBr_2$	61,0	2,8
$CuCl_2$	68,0	52,9
$HgCl_2$	66,9	49,5
$Hg(CN)_2$	44,2	10,1
NH_3 bei 0°	41,5	24,5
NH_3 „ 28°	17,4	10,1
SO_2 „ 0°	247,0	115,0
SO_2 „ 26°	47,0	32,2
HCl „ 0°	105,0	83,0
HCl „ 32°	75,1	61,6.

NAUMANN[4] führt eine außerordentlich große Anzahl von Metallchloriden -bromiden, -jodiden, -nitraten, Cyaniden usw. an, die in Pyridin löslich sind.

Über die Löslichkeit vieler anorganischer Salze bei der Siedetemperatur organischer Lösungsmittel sind wir namentlich durch LASZCZYNSKI[5] unterrichtet.

Darnach löst siedendes Aceton 1,21 % Jodkalium, 20,4 % Kaliumrhodanid, über 100 % Quecksilberchlorid, 6,07 % Quecksilberjodid, 0,35 % Silbernitrat. Er führt aber nicht an, daß es auch Kaliumpermanganat löst, wovon zu Oxydationszwecken jetzt öfters Gebrauch gemacht wird. Dabei hat schon GILLES[6] im Jahre 1858 angegeben, daß es dieses Salz löst, ohne es anzugreifen. Wie im Jahre 1901 SACHS[7] im Anschluß an diese

[1] *B.* 16. 348. — [2] *B.* 24. 1112. — [3] *Z. P.* 10. 783. — [4] *B.* 37. 4609.
[5] *B.* 27. 2286. — [6] *Ann. Ch. Ph.* 3. 55. 374. — [7] *B.* 34. 497.

vergessene Beobachtung mitteilte, löst Aceton bei 20° ca. 2,4 %, bei 40° ca. 4 % Permanganat (siehe im Abschnitt Oxydieren).

Äther löst 6,38 % Quecksilberchlorid, 0,97 % Quecksilberjodid, 11,38 % Zinnchlorür ($SnCl_2 + 2H_2O$).

Amylalkohol löst 9,57 % Quecksilberjodid, 3,15 % Rhodankalium.

Anilin löst 1,1 % Bleijodid.

Benzol löst 1,80 % Quecksilberchlorid, 1,24 % Quecksilberjodid.

Essigester löst 35,89 % Quecksilberchlorid, 4,31 % Quecksilberjodid.

Pyridin löst 3,2 % Kaliumrhodanid, 14 % Lithiumchlorid, 8,6 % Silberjodid; auch löst siedendes Pyridin nach Sachs Kaliumpermanganat, das es selbst bei längerem Erhitzen auf seinen Siedepunkt nicht reduziert.

Rinne beobachtete[1] bei der Darstellung von Cyanallyl aus Jodallyl und Cyankalium, daß bei Anwendung von Äthylalkohol als Verdünnungsmittel eine Verbindung von Cyanallyl mit Alkohol $C_3H_5CN + C_2H_6O$ sich bildet, welche als solche bei 173—174° siedet. Als er Allylalkohol nahm, entstand $C_3H_5CN + 3C_3H_6O$, eine Beobachtung, die bis jetz ganz vereinzelt geblieben zu sein scheint.

In manchen Fällen ist es möglich, das anorganische Salz einer Säure durch einen leicht spaltbaren Ester derselben zu ersetzen, was sich z. B. bei der Darstellung von Diazokörpern der Fettreihe (siehe dort) mit Amylnitrit in alkoholischen Lösungen ganz vortrefflich bewährt. Abgesehen von diesem Falle ist das Feld noch als so gut wie ganz unangebaut zu betrachten. Aber Versuche, ob sich nicht auf diesem Wege manches erreichen läßt, was jetzt Schwierigkeiten macht, mögen doch sehr zu empfehlen sein.

Weiter war schon im Kapitel Kristallisieren die Rede davon, daß Methylalkohol im großen ganzen als Kristallisiermittel in der Mitte zwischen Wasser und gewöhnlichem Äthylalkohol steht, und so ist Methylalkohol, wenn das Lösen anorganischer Salze in Betracht kommt, meist weit geeigneter als Äthylalkohol. Wir fahren hier nun mit Angaben Lobry de Bruyns,[2] den Methylalkohol betreffend, fort. Die Löslichkeit von Natrium in Methylalkohol, oder genauer ausgedrückt von Natriummethylat in ihm ist erheblich größer, als jene von Natriumäthylat in Äthylalkohol. Man kann mit Methylalkohol bequem Lösungen bekommen, welche 0,1 bis 0,125 g Natrium im ccm enthalten. Die methylalkoholischen Lösungen, selbst wenn sie sehr konzentriert sind, haben vor den äthylalkoholischen auch den großen Vorzug, daß sie sich an der Luft nicht bräunen. Doch muß hierzu bei der Darstellung das Berühren mit organischen Körpern z. B. Korken, vermieden werden. Der Methylalkohol muß beim Zufügen des Natriums erst abgekühlt, später erwärmt werden. Solche Lösungen sind dann nach 6 Monaten noch unverändert, selbst ihr Titer zeigt nach dieser Zeit noch keine Abweichung.

Aus dem verschiedenen Verhalten der zwei konzentrierten Alkylatlösungen dem Sauerstoff der Luft gegenüber geht hervor, daß Natriumäthylat leichter oxydiert wird (sein Alkoholgehalt leichter in Aldehyd übergeht), daß es also stärker reduzierende Eigenschaft besitzt als Natriummethylat, was bei der Reduktion von Nitroverbindungen von Interesse ist.

---

[1] *B.* 6. 389. — [2] *B.* 26. 268.

Während Chlor auf Äthylalkohol aufs heftigste einwirkt, indem beim Einleiten in 50 ccm von ihm die Temperatur nach 9 Minuten seinen Siedepunkt erreichte, war die des Methylalkohols nach 12 Minuten erst um 8° gestiegen. Methylalkohol löst bei 0° 27 %, bei —11,5° 42 % Chlor.

Fügt man zu 10 ccm Äthylalkohol 0,5—1 ccm Brom, so treten starke Erwärmung und Aldehydgeruch auf. Beim Methylalkohol ist unter gleichen Umständen keine Einwirkung bemerkbar. Man kann auch größere Mengen Brom zu Methylalkohol gießen, wenn man nur für Abkühlung Sorge trägt. Eine Mischung, die 61,7 % Brom enthielt, zeigte nach 78 Tagen noch einen Gehalt von 57 % Brom.

Jod wird von beiden Alkoholen in ziemlich gleichen Mengen gelöst. Es wirkt auf Äthylalkohol langsam, auf Methylalkohol nicht meßbar ein.

Die Hygroskopizität des Methylalkohols ist etwas größer als die des Äthylalkohols. Unter gleichen Bedingungen waren an der Luft 150 ccm Methylalkohol in 24 Stunden bis auf 73 verdunstet und hatten 4,5 g Wasser absorbiert. Von 150 ccm Äthylalkohol waren noch 105 vorhanden, welche 3,4 g Wasser enthielten.

Indem Methylalkohol auch Hydroxylaminchlorhydrat löst, kamen BAMBERGER und RENAUD[1] folgender Art zu einer Lösung von freiem Hydroxylamin in ihm. Sie lösten nämlich 3,55 g scharfgetrocknetes Hydroxylaminchlorhydrat in wenig Methylalkohol, und gaben zur Lösung unter Eiskühlung eine konzentrierte methylalkoholische Lösung von Natriummethylat, welche aus 3,7 g Metall hergestellt war.

Nach FORCRAND[2] wirkt Äthylalkohol nicht auf Kupfersulfat. Methylalkohol gibt dagegen die Verbindung $CuSO_4 + 2 CH_4O$. Bariumoxyd wird von absolutem Methylalkohol leicht, von absolutem Äthylalkohol sehr langsam aufgenommen, und auch nur aus letzterer Lösung durch Wasserzusatz gefällt.

Im vorangehenden Abschnitte finden wir nähere Angaben über folgende Lösungsmittel resp. Verdünnungsmittel:

Aceton S. 193.
Äthyläther S. 194.
Äthylalkohol S. 193—195.
Äthylbutylketon S. 189.
Äthylenbromid S. 187.
Alaunlösung S. 190.
Allylalkohol S. 194.
Amylacetat S. 187.
Amylalkohol S. 194.
Anilin S. 188, 194.
Benzoeester S. 188.
Benzol S. 194.
Boraxlösung S. 190.
Chloral resp. Chloralhydrat S. 187.
Chloroform S. 180.
Dimethylsulfat S. 187.
Eisessig S. 188.
Epichlorhydrin S. 189.
Essigester S. 194.
Glycerin S. 187.
Harnstofflösung S. 192.
Infusorienerde S. 189.
Kresolnatriumlösung S. 191.
Methyläthylketon S. 189.
Methylalkohol S. 193—195.
Naphtalin S. 188.
Naphtylsulfinsäurelösung S. 192.
Natriumbisulfitlösung S. 192.
Natriumchlorid S. 189.
Natriumchloridlösung S. 192.
Natriumkresotinatlösung S. 191.
Natriumphenylxylyläthansulfonat S. 191.
Natriumsalicylatlösung S. 191, 192.
Natriumtoluolsulfonatlösung S. 191.
Paraffin, flüssiges S. 189.
Phenol S. 185, 186.
Phenylacetat S. 189.
Pyridin S. 188, 193, 194.
Sand S. 189.
Schwefelkohlenstoff S. 188.
Schweflige Säure, flüssige S. 189.
Seifenlösung S. 190—192.
Talkum S. 189.
Tetrachlorkohlenstoff S. 188.
Toluidin S. 188.
Toluol S. 189.
Valeron S. 189.
Xylol S. 188.
Xylolsulfosäurelösung S. 191.

weiter über Lösen oder Verdünnen von:

---

[1] *B.* 28. 1683. — [2] *Cr.* 102. 551.

ferner über den Einfluß der Lösungsmittel usw. beim Darstellen von:

und beim Kondensieren von:

Molekulargewichtsbestimmungen.

Grundlagen der Methoden a, b, c.
Verfahren von Viktor Meyer: Luftverdrängungsmethode.
Verfahren von Beckmann: Gefriermethode.
Verfahren von Landsberger: Siedemethode (nebst ihrer Variation durch Meyer u. Jäger).
Verfahren von Barger: Mikroskopische Methode.

Man führt zurzeit Molekulargewichtsbestimmungen aus:
a) mittels Bestimmung des spezifischen Gewichts der Körper im Gaszustande (ehemals Dampfdichtebestimmung genannt);
b) mittels der Methode der Gefrierpunktserniedrigung;
c) mittels der Methode der Siedepunktserhöhung;
d) mittels Vergleich der Dampfdrucke zweier Lösungen im Kapillarrohr unter dem Mikroskop.

Von den ungezählten Ausführungsarten, die für die Bestimmung der Dampfdichte, also der Methode *a*, im Laufe der Jahre angegeben worden sind, führen wir nur noch das nicht mehr übertroffene VIKTOR MEYERsche Luftverdrängungsverfahren an, welches sehr bequem und daher allein im Gebrauch geblieben ist.

Die Grundlagen der Methoden a, b und c.

a) Die Gasdichtebestimmungsverfahren gehen auf das BOYLE-MARIOTTEsche Gesetz zurück. Diesem zufolge verhalten sich alle Gase gegen Temperatur und Druck gleich. Das ist nur verständlich, wenn in gleichen Raumteilen aller Gase gleich viele Moleküle vorhanden sind. Folglich findet man das Molekulargewicht aller unzersetzt gasförmigen Substanzen, wenn man das spezifische Gewicht ihrer Gase mit dem des Wasserstoffgases, dessen Gewicht man gleich 1 setzt, vergleicht. Da aber, wenn man das spezifische Gewicht des Wasserstoffgases gleich 1 setzt, sein Molekulargewicht gleich 2 ist, weil das Molekül Wasserstoff aus zwei einzelnen Atomen H besteht, muß man, um die Molekulargewichte vergleichen zu können, die durch Vergleichung mit dem Wasserstoffgas gefundenen spezifischen Gewichte der Gase mit 2 multiplizieren. Die spezifischen Gewichte der bei gewöhnlicher Temperatur konstanten Gase findet man ganz einfach durch direkte Wägung, mit der also, wenn man sie mit 2 multipliziert, auch zugleich ihr Molekulargewicht feststellt ist. Da wir aber keine Wagen besitzen, welche heiße, mit den Gasen der betreffenden Substanzen gefüllte Gefäße direkt zu wägen gestatten, so muß für alle bei gewöhnlicher Temperatur nicht gasförmigen Körper, die aber durch Erwärmen unzersetzt in den gasförmigen Zustand übergeführt werden können, die direkte Wägung durch etwas anderes ersetzt werden. Diesem Zwecke dienen somit die gesamten zur Bestimmung der Dampfdichte in Vorschlag gebrachten Methoden, welche allesamt das durch direkte Wägung im Gaszustande nicht feststellbare spezifische Gewicht der Substanzen durch Rechnung zu finden ermöglichen.

b u. c) Die Möglichkeit der Molekulargewichtsbestimmung durch Gefrierpunktserniedrigung oder Siedepunktserhöhung beruht auf dem „osmotischen

Druck“; nämlich darauf, daß in einem Lösungsmittel befindliche Moleküle einer gelösten Substanz das Bestreben haben, sich in dem Lösungsmittel ganz gleichmäßig zu verteilen, gerade so, wie sich Gase in dem Raume, in dem sie sich befinden, völlig gleichmäßig ausbreiten, so daß die Größe der Moleküle hinsichtlich des osmotischen Drucks keine Rolle spielt, sondern hierfür nur ihre Anzahl in Betracht kommt.

Die Gefrierpunktsmethode gründet sich nun speziell auf folgendem: Erstens gefrieren Lösungen bei niedrigerer Temperatur als das Lösungsmittel für sich allein gefriert. Zweitens entspricht die durch die gelöste Substanz herbeigeführte Gefrierpunktserniedrigung genau der Konzentration der Lösung. Drittens wird der Gefrierpunkt eines Lösungsmittels durch eine bestimmte Anzahl gelöster Moleküle um den gleichen Betrag herabgedrückt, ganz gleich wie diese Moleküle an sich beschaffen sein mögen, ganz gleich also, um es anders auszudrücken, welche Substanz in Lösung gebracht ist. Es ist wohl kaum nötig hervorzuheben, daß mit diesem Lösen keine chemische Einwirkung der Substanzen aufeinander verbunden sein darf.

Die Siedepunktsmethode beruht auf den gleichen, soeben für die Gefrierpunktsmethode mitgeteilten Prinzipien, nur in entsprechender Weise auf sie übertragen. Also erstens sieden Lösungen höher als das lösende Mittel allein siedet. Zweitens entspricht die durch die gelöste Substanz herbeigeführte Siedepunktserhöhung genau der Konzentration der Lösung. Drittens wird der Siedepunkt eines Lösungsmittels durch eine bestimmte Anzahl gelöster Moleküle um den gleichen Betrag erhöht ganz unabhängig von der Beschaffenheit dieser Moleküle an sich.

Methode zur Gasdichtebestimmung durch Luftverdrängung nach Viktor Meyer.

Denkt man sich[1] ein Gefäß von der in der Fig. 103 wiedergegebenen Form mit ungefähr 100 ccm Inhalt durch einen stets bis zu derselben Tiefe einzutreibenden Kautschukpfropfen, an dessen Stelle später ein Hahn getreten ist, verschlossen, in den Dampf einer siedenden Flüssigkeit, oder wenn es sich um sehr hohe Temperaturen handelt, in ein Metallbad getaucht, so wird nach einiger Zeit der Erhitzung die Temperatur konstant werden. Es wird also aus der Abflußröhre *a* bei *f* keine Luft mehr austreten, was leicht daran zu erkennen ist, daß über der in einer Wanne unter Wasser befindlichen Öffnung *f* keine Blasen mehr aufsteigen. Wird alsdann über *f* eine mit Wasser gefüllte graduierte Röhre gestülpt, der Hahn *d* geöffnet, die abgewogene Substanz hineingeworfen und *d* schnell wieder verschlossen, so wird, vorausgesetzt daß die Temperatur hoch genug ist, die Substanz verdampfen und eine ihrem Dampfvolum entsprechende Luftmenge bei *f* austreten, die mit der geteilten Röhre gemessen werden kann. Damit das herabfallende Substanzfläschchen den Boden des Luftgefäßes nicht zertrümmere, ist derselbe mit etwas Sand oder Asbest bedeckt. Ist die Menge der Substanz so klein, daß der Dampf nur den unteren Teil des Gefäßes erfüllt, und geht die Verdampfung sehr schnell vor sich, so wird der durch die Diffusion des Dampfes entstehende Fehler sehr gering werden.

---

[1] *B.* 11. 1867.

Der spezielle Apparat[1] hat folgende Form erhalten. Das Gasentbindungsrohr *a* ist so eng wie möglich gewählt worden. Sein Durchmesser beträgt 1 mm, seine Länge 140 mm. Die Substanzmenge wird so gewählt, daß ihr Dampf weniger als die Hälfte vom Rauminhalt des Glasapparats *b* einnimmt. Dieser letztere besteht aus einem zylindrischen Gefäß von ca. 100 ccm Inhalt und 200 mm Höhe, an welches ein Glasrohr von 600 mm Länge und 4—6 mm lichter Weite angeschmolzen ist. In einer Höhe von 500 mm ist das enge Gasentbindungsrohr *a* angeschmolzen. Arbeitet man bei Temperaturen bis zum Siedepunkt des Diphenylamins (310°), so wird das Gefäß in einen Glaskolben eingehängt, dessen Kugel ca. 80 ccm faßt und dessen Hals ca. 520 mm Länge und 40 mm Durchmesser hat. Als Heizflüssigkeiten dienen auch hier: Wasser, Toluol (Sdp. 111°), Xylol (Sdp. 140°), Anilin (Sdp. 183°), Äthylbenzoat (Sdp. 213°), Amylbenzoat (Sdp. 262°), α-Naphthylamin (Sdp. 300°) und Diphenylamin (Sdp. 310°). Die Körper brauchen übrigens nicht rein zu sein, da beim Kochen unter Rückfluß ja auch Gemische konstante Siedetemperatur annehmen, und der Grad dieser bei der Rechnung nicht in Betracht kommt.

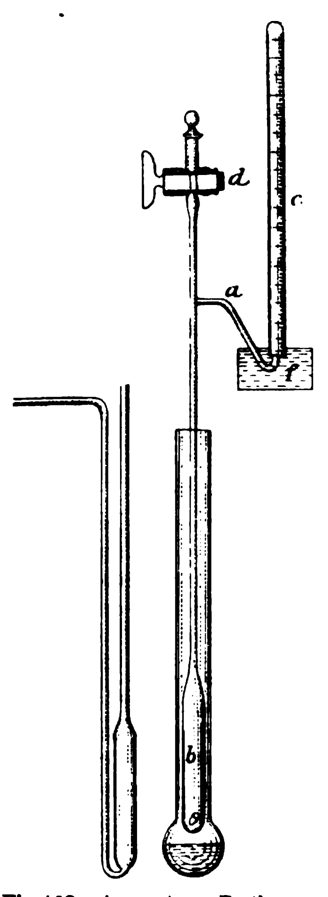


Fig. 103. Apparat zur Bestimmung der Gasdichte nach V. MEYER.

Für Temperaturen über 310° hält man eiserne, unten zugeschweißte Röhren (Gasröhren) als Dampfmäntel vorrätig,[2] in welchen etwas Anthracen (Sdp. 335°), Antrachinon (Sdp. 368°) und Schwefel (Sdp. 444°) ein für allemal parat gehalten werden. Für noch höhere Temperatur (518°) dient eine Eisenröhre mit Phosphorpentasulfid,[3] welches man, weil es nicht luftbeständig ist zweckmäßig frisch bereitet, indem man roten Phosphor und Schwefel im Verhältnis von 2 zu 5 Gewichtsteilen zusammenschmilzt und das Produkt ohne Reinigung verwendet.

Für noch höhere Temperaturen, die aber bei organischen Substanzen wohl kaum vorkommen werden, dient ein Bad von geschmolzenem Blei.[4]

Die Ausführung der Dampfdichtebestimmung beginnt damit, das Glasgefäß *b*, dessen Inhalt nicht bekannt zu sein braucht, in den Dampfmantel einzuführen. Auf dem Boden des Gefäßes hat man, wie bereits erwähnt, etwas Asbest, Sand oder wohl auch Quecksilber gebracht. Das Entbindungsrohr *a* läßt man in einer Wanne unter Wasser münden, die obere Öffnung des Glasapparats trägt als Verschluß die MAHLMANNsche Fallvorrichtung,[5] welche

[1] *B.* 11. 2254. — [2] *B.* 17. 1335.
[3] Die Verwendung des Phosphorpentasulfids für Dampfdichtebestimmungen rührt schon von HITTORF (*Pogg. Ann.* 126. 193) her. — [4] *B.* 11. 2255. — [5] *Z. P.* 1. 157.

darin besteht, daß sich oben im Halse des Apparats, wenige Zentimeter unter dem Stopfen, ein Glashahn mit sehr weiter Durchbohrung befindet, welche das Eimerchen bequem passieren kann. In den kleinen Raum zwischen Glashahn und Stopfen wird die abgewogene Substanz nach dem Konstantwerden der Temperatur gebracht, und durch Drehung des Hahnes wird bewirkt, daß sie in das Gefäß stürzt. Darauf stülpt man sogleich eine bereits in der Wanne parat stehende, mit Wasser gefüllte graduierte Röhre, wie sie für Stickstoffbestimmungen dient, über die Mündung des Entbindungsrohrs. Nach etwa $^1/_4$ Minute verdampft die Substanz und drängt in raschem Strome eine ihrem Dampfvolum entsprechende Luftmenge in die Röhre. Sobald keine Luftblasen mehr auftreten, öffnet man den Stopfen, stellt die Meßröhre in einen geräumigen, mit Wasser gefüllten Zylinder, so daß das Niveau innerhalb und außerhalb des Rohrs gleich steht, liest nach einiger Zeit das Luftvolumen ab, notiert Barometerstand und Temperatur des Wassers im Zylinder, und hat nun alle Daten zur Berechnung der Dichte, die sich aus der Formel

$$D = S\,\frac{(1 + 0{,}003665\,t)\cdot 587780}{(B - w)\cdot V}$$

ergibt.

Es ist hierbei:

S = Gewicht der angewandten Substanz;
B = der auf 0° reduzierte Barometerstand;
w = Tension des Wasserdampfes bei der Temperatur t;
V = das gemessene Luftvolumen;
t = die Temperatur des Zimmers bzw. des Wassers im Zylinder.

Das Abwägen der zu untersuchenden Körper geschieht in Eimerchen; feste Substanzen bringt man in die Form von Stäbchen, die man ohne Anwendung eines Gefäßes in den Apparat stürzen läßt. Ihre Bereitung gelingt bei schmelzbaren Substanzen mit großer Leichtigkeit folgendermaßen:[1] Man bringt die zu untersuchende Substanz in einem Schälchen zum Schmelzen und saugt von der geschmolzenen Masse in einer ca. 2 mm weiten und 6 cm langen Glasröhre so viel auf, daß dieselbe etwa $^2/_3$ damit gefüllt ist. In der kalten Glasröhre erstarrt die flüssige Masse meist sehr rasch und haftet, wenn gänzlich fest geworden, nur noch an einzelnen Stellen des Glases. Bewegt man nun ein solches Röhrchen über einer kleinen Flamme hin und her, daß die im Innern befindliche Substanz nur an den Stellen, an welchen sie das Glas berührt, eben zu schmelzen beginnt, so läßt sich mittels eines Drahtes ohne Schwierigkeit die ganze Masse in Form eines gleich dicken Stäbchens aus der Röhre hinausschieben. Die Anwendung derartiger Stäbchen empfiehlt V. Meyer wegen der überaus großen Bequemlichkeit beim Aufbewahren, beim Abwägen und beim Einführen in den Dampfdichtebestimmungsapparat ganz allgemein. Man verwendet höchstens 0,1 g Substanz, damit ihr Dampf sicher weniger als 50 ccm beträgt.

Bei Körpern, auf welche Sauerstoff einwirkt, füllt man das Gefäß *b* (Fig. 103) vor dem Versuche an Stelle der Luft mit trockenem Stickstoff, welchen man mittels einer Glasröhre, die bis auf den Boden des Gefäßes reicht, bis zur völligen Verdrängung der Luft einleitet; oder man bedient sich

[1] *B.* 23. 133.

solcher Gefäße, welche ein in der abgebildeten Art angeschmolzenes Glasrohr[1] tragen, das den Stickstoff vom Boden aus einzuleiten gestattet.

Zur Darstellung von sehr reinem Stickstoff in großen Mengen verfährt man nach Berthelot und Recoura[2] am besten so, daß man den Sauerstoff der Luft zunächst durch metallisches Kupfer und Ammoniak und hernach völlig durch Kupferchlorür absorbiert. Solcher Stickstoff wird durch den elektrischen Funken in keiner Weise beeinflußt.

Methoden zur Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefriermethode und nach der Siedemethode.

Thermometer.

Man benutzt zumeist die von Beckmann für den vorliegenden Zweck angegebenen Thermometer. Sie gestatten, sie für jede Temperatur, die bei diesen Bestimmungen vorkommt, benutzen zu können. Dabei umfaßt die eigentliche Teilung nur etwa 5—6 Grade, die ihrerseits in hundertstel Grade geteilt sind. Da die Länge jedes Grades etwa 4 cm beträgt, so kann man, indem man die Skala mit der Lupe abliest, noch die zehntel und hundertstel Grade ablesen, und so ein tausendstel Grad noch mit Sicherheit schätzen. Erreicht wird dieses dadurch, daß oben über der Kapillare ein birnförmiges Gefäß angeschmolzen ist, in dem sich etwas überschüssiges Quecksilber befindet, wie wir es auf der Abbildung 105 sehen. Den in der Erweiterung befindlichen Quecksilbervorrat kann man nach Belieben mit dem Quecksilberfaden der Kapillare vereinigen oder von ihm trennen. Sei der Schmelzpunkt des Lösungsmittels t^0, der Wert in Graden der Erweiterung $a = t'$, und der Punkt Skala, auf den man das Thermometer einzustellen wünscht $= t''$, so erwärme man das Thermometer in einem Bade von der Temperatur $t + t' + t''$, und klopfe das herausfallende Quecksilber ab.

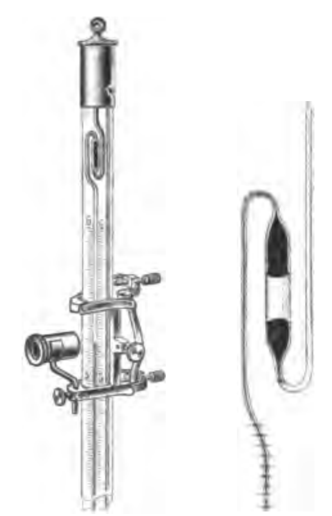


Fig. 104. Ablesen eines Thermometers mit der Lupe.

Fig. 105. Birnförmiges Reservegefäß des Thermometers.

Der Quecksilbervorrat in dem Thermometer ist so groß, daß davon beim Eintauchen in das Eis die Kapillare bis zum oberen Teil der Skala gefüllt wird. Gesetzt nun, man wolle Gefrierpunktsbestimmungen in Eisessig ausführen, so muß so viel Quecksilber aus der Kapillare entfernt werden, daß bei 16° und darunter Ablesungen gemacht werden können. Zu dem Behufe taucht man das Instrument in Wasser von 17—18°, und schleudert darauf das aus der Kapillare ausgetretene Quecksilber durch einen kurzen Stoß nach abwärts auf den Boden des Reservegefäßes. Beim Abkühlen wird nun die Temperatur auf der Skala ablesbar werden, wenn nicht, wird das Abschleudern

[1] *B.* 21. 683. — [2] *B.* 26. *R* 173.

wiederholt. War zuviel Quecksilber entfernt, so läßt sich der Schaden schnell wieder gut machen, indem man durch leichtes seitliches Anklopfen an das Reservegefäß Quecksilbertröpfchen in die Nähe der Kapillare verspritzt und diese mit dem durch Wärme überzutreibenden Quecksilberfaden zusammenfließen läßt, bis derselbe beim Abkühlen die gewünschte Länge zeigt. Die Vereinigung des gesamten Quecksilbervorrats geschieht leicht, indem man das Thermometer umkehrt, etwas Quecksilber in das Reservegefäß treten läßt und nun schwach nach unten aufstößt. Ein Zurückfallen des abgetrennten Quecksilbers ist bei der getroffenen Anordnung ausgeschlossen, aber auch ein Loslösen des Quecksilbers von der Kapillare, wenn es teilweise in das Reservegefäß übergetreten ist, findet beim Arbeiten niemals statt. Man kann also auch etwaige schwerlösliche Körper sonder Bedenken ohne Entfernung des. Thermometers durch höheres Erwärmen und Rühren in Lösung bringen.



Fig. 106. Thermometer nach BECKMANN für Molekulargewichtsbestimmungen. Skala in Wirklichkeit 25 bis 30 cm lang.

Damit das Thermometer bei Temperaturen von 100° und darüber sich von Unregelmäßigkeiten dauernd frei halte, muß nach späteren weiteren Angaben BECKMANNS[1] bei der Herstellung das Quecksilber aufs Sorgfältigste ausgekocht und die Luft so weit als irgend möglich entfernt werden. Die von GÖTZE-Leipzig gefertigten Instrumente waren nach mehrjährigem Gebrauch bei den verschiedensten Temperaturen noch fehlerfrei. Nebenstehend ist die von BECKMANN zuletzt angegebene für Siedepunkts- und Gefrierpunktsbestimmungen Verwendung findende spezielle Form abgebildet.

Über die Handhabung dieser Thermometer sagt er weiter folgendes. Das Quecksilber kann aus dem Hauptgefäß in das Reservegefäß durch Erwärmen im Dampf des Lösungsmittels, in einem Ölbad oder auch, mit einiger Vorsicht, über freier Flamme gebracht werden. Um das in den oberen Teil des Reservegefäßes übergetretene Quecksilber von der Kapillare abzuschleudern, klopft man das mit der einen Hand in der Mitte gefaßte Thermometer mit dem oberen, das Reservegefäß enthaltenden Ende leichtgegen die andere Hand. So wenig empfindlich das an der Kapillare hängende Quecksilber gegen Aufstoßen des Instrumentes in senkrechter Richtung ist, so leicht gelingt es durch Anklopfen Quecksilber abzulösen. Steht beim folgenden Erhitzen auf den Siedepunkt des Lösungsmittels der Kapillarfaden nicht an der gewünschten Stelle der Skala, so wird entweder aufs neue Quecksilber abgeschleudert oder davon dadurch in die Kapillare zurückgeführt, daß man durch Anklopfen ein geeignet großes Quecksilbertröpfchen an die Kapillare bringt und durch Erwärmen des Hauptgefäßes eine Vereinigung seines Quecksilbers mit dem an der Kapillare befindlichen bewirkt. Schließlich nimmt man gewöhnlich alle im Reservegefäß etwa

[1] *Z. P.* 15. 672.

verspritzten Tröpfchen Quecksilber mit der am Boden befindlichen Masse desselben auf.

Außer durch Erwärmen kann das Quecksilber auch dadurch in das Reservegefäß übergeführt werden, daß man das Thermometer umkehrt und dessen Metallkappe so lange leicht nach unten aufstößt, bis sich im Hauptgefäß das Quecksilber an einer Stelle von der Glaswand ablöst und so weit in die Kapillare getrieben wird, daß es darin von selbst weiter abwärts fließt. Beläßt man das Thermometer in dieser Stellung, so füllt sich schließlich das Reservegefäß vollkommen. Kehrt man darauf mit der Vorsicht, daß Quecksilber nicht von der Kapillare abfällt, das Thermometer um, so fließt das Quecksilber aus dem Reservegefäß wieder ab. Soll also Quecksilber aus dem Reservegefäß entfernt werden, so braucht man nur durch Umkehren und Abfließenlassen von Quecksilber aus dem Hauptgefäß das Metall mit dem an die Kapillare geschleuderten Teil desselben zu vereinigen und sodann das Thermometer wieder in normale Stellung zu bringen. Hieraus ergibt sich auch, wie solche Thermometer wieder in Ordnung gebracht werden können, welche beim Versand, wie mehrfach geglaubt wurde, unbrauchbar geworden sind. Beim Verschicken kommt es leicht vor, daß sich durch Umkehren und Erschüttern das Reservegefäß ganz mit Quecksilber füllt, dann aber durch erneutes Umstürzen der Kapillarfaden am Reservegefäß reißt und zurückfließt.

Man hat versucht, durch Erwärmen des Haupt- oder des Reservegefäßes eine Vereinigung des Quecksilbers zu bewirken, dabei zumeist aber das Thermometer zu Schaden gebracht. Durch Umkehren des Thermometers und Abfließenlassen des Quecksilbers erreicht man diese Vereinigung ohne Schwierigkeit.

Weiter macht Beckmann darauf aufmerksam, daß bei Arbeiten unterhalb Zimmertemperatur gelegentlich aus folgendem Grunde Störungen entstehen können. Wird das Reservegefäß, während es im oberen Teile Quecksilber enthält, einseitig stärker erwärmt, z. B. durch Stellen in die Sonne, so bedeckt sich die kältere Seite allmählich mit einem Anflug von Quecksilber. Durch Abdestillieren des Metalls muß aber natürlich die Einstellung des Thermometers verändert werden.

Die Ansichten Landsbergers über Thermometer siehe weiterhin bei dessen Methode der Siedepunktserhöhung.

Methode der Molekulargewichtsbestimmung durch Gefrierpunktserniedrigung nach Beckmann.

Der von Beckmann[1] hierfür angegebene Apparat hat folgende Gestalt. Das Gefäß, welches die zu prüfende Flüssigkeit aufnimmt, besteht aus einem starkwandigen großen Probierrohr, welches seitlich einen Stutzen trägt, behufs Einfüllung der Substanz. Um eine Bestimmung auszuführen, gibt man in das zuvor mit einigen scharfkantigen Platinschnitzeln beschickte und tarierte Probierrohr, welches bis zum Stutzen etwa 25 ccm faßt, ungefähr 15 g Lösungsmittel, trocknet den oberen Teil des Rohrs mittels Filtrierpapier und wägt nun bis auf Zentigramme genau. Nachdem der aus dickem Platindraht be-

[1] *Z. P.* 2. 639 (1888).

stehende Rührer eingelassen ist, wird das Thermometer vermittels Kork aufgesetzt. Um das Probierrohr befestigt man zunächst mit Kork einen weiteren Zylinder *B*, der als Luftmantel dient, erst dieser wird in das Batterieglas eingesenkt, welches mit Kühlflüssigkeit gefüllt ist.

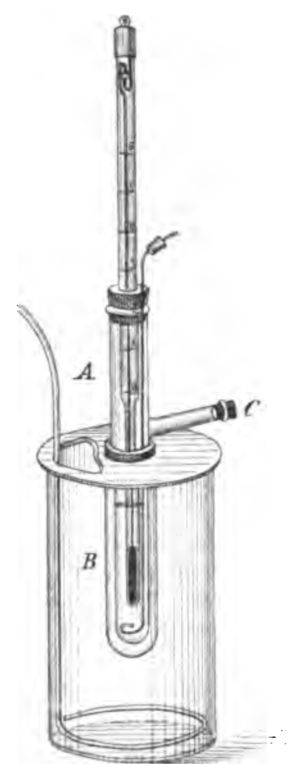


Fig. 107. Apparat zur Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung.

Zweckmäßig hält man die Temperatur in dem Batterieglase etwa 2—5° unter dem Erstarrungspunkt der zu prüfenden Flüssigkeit. Beim Arbeiten mit Eisessig läßt sich eine zu hohe Temperatur durch Einwerfen von Eisstücken und Umrühren mit dem äußeren Rührer herabdrücken. Wird Benzol, welches bei rund 5,5° schmilzt, verwendet, so füllt man das äußere Glas zum großen Teil mit Eisstücken, und läßt es dann voll Wasser laufen. Die Sorge um die äußere Temperatur fällt hier bei genügend vorhandenem Eis fort, bis der Gefrierpunkt der zu prüfenden Lösung unter 2° sinkt. Wird stärkere Abkühlung nötig, wie es bei der Anwendung von Wasser von vornherein der Fall ist, so gibt man zu der Mischung von Eis und Wasser im äußeren Gefäß unter Umrühren so viel Kochsalz, bis die gewünschte Temperatur erreicht ist. Ein beständiges Sichtbarbleiben des Gefriergefäßes ist ganz überflüssig. Nach einiger Übung braucht man die äußere Temperatur gar nicht mehr mit dem Thermometer zu kontrollieren. Die Schnelligkeit, mit welcher die Temperatur im innern Gefäße sinkt, genügt zur Beurteilung.

Nach dem Abkühlen der Flüssigkeit unter ihren Gefrierpunkt wird für den Beginn der Kristallisation Sorge getragen und das bei beständigem Rühren nun rasch steigende Quecksilber des Thermometers gibt in seinem höchsten Stand den Gefrierpunkt an.

Zur Einleitung der Kristallabscheidung wurde anfangs etwas von dem gefrorenen Lösungsmittel zugegeben. Welche Mißstände dieses aber mit sich bringt, liegt auf der Hand. Ein kleines Partikelchen festes Benzol oder Wasser zu einem bestimmten Zeitpunkt ins Gefriergefäß zu bringen, hält schon bei gewöhnlicher Zimmertemperatur schwer, im Hochsommer zeigt sich auch für den Eisessig die gleiche Unbequemlichkeit. Größere Partikel würden aber das Lösungsmittel in schwer kontrollierbarer Weise vermehren. Daraufhin wurde dann das Einwerfen von Kristallen überhaupt zu vermeiden gesucht.

Deshalb ist später, um einer Überkühlung des Lösungsmittels möglichst vorzubeugen, das Probierrohr mit Platinschnitzeln und mit einem auf- und abgehenden Erschütterungen erzeugenden Rührer versehen worden. Bei Anwendung von Benzol hat dieses den Erfolg, daß der Quecksilberfaden nur wenige hundertstel Grade unter den Gefrierpunkt sinkt, um sich infolge einer geringen feinpulverigen Kristallausscheidung alsbald sehr genau auf den

Gefrierpunkt einzustellen. Eisessig läßt sich unter diesen Bedingungen etwas stärker, bis zu 0,5°, Wasser bis zu 1° überkühlen. Für die Bestimmung des Gefrierpunktes des reinen Lösungsmittels ist die in letzteren beiden Fällen auftretende stärkere Eisabscheidung ohne Belang.

Nachdem der Gefrierpunkt des Lösungsmittels auf diese Weise bestimmt und nach Auftauen des abgeschiedenen Eises durch wiederholte Bestimmung auf seine Konstanz geprüft worden ist, wird die zu untersuchende Substanz durch den Stutzen eingeführt und nach erfolgter Lösung — dem Stutzen anhaftende Partikel können durch Neigen weggespült werden — der Gefrierpunkt aufs neue zweimal bestimmt. Durch Subtraktion erfährt man ohne weiteres die stattgehabte Erniedrigung. Nach Zufügen einer weiteren Menge Substanz kann sofort die Bestimmung für höhere Konzentration angeschlossen werden.

Bei der Untersuchung von Lösungen tritt mit steigender Konzentration immer mehr die Notwendigkeit hervor, eine stärkere Überkühlung möglichst zu vermeiden, d. h. die Menge des ausfrierenden Lösungsmittels möglichst zu beschränken. Da nur dieses sich ausscheidet, muß mit dessen Entfernung die zurückbleibende Lösung konzentrierter werden, und einen immer niedrigeren Schmelzpunkt zeigen. Die möglichen Fehler werden bei obigem Verfahren um so größer, wenn, wie das besonders bei Eisessig und Wasser der Fall ist, durch die gelöste Substanz die Kristallabscheidung in höherem Maße, unter Umständen um viele Grade hintangehalten wird. Aber auch in diesen Fällen kann man ohne Einbringen von Eis einen hohen Grad von Genauigkeit erreichen. Nachdem Eisausscheidung durch Abkühlung ohne Luftmantel bei kräftigem Umrühren hervorgerufen ist, läßt man während kurzer Ruhe am Boden des Gefriergefäßes eine ganz dünne Schicht des Lösungsmittels anfrieren, taut sodann die in der Flüssigkeit schwebende feinzerteilte Abscheidung, welche viel leichter zergeht als die dünne Eiskruste, fast völlig auf, sistiert weitere Erwärmung durch Einsetzen in Luftmantel und Kühl-

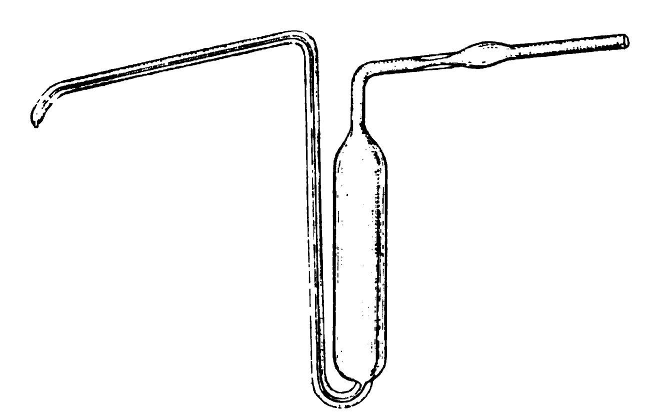


Fig. 108. Einfüllpipette nach BECKMANN.

flüssigkeit und führt, wenn das Thermometer zu sinken beginnt, die Bestimmung wie früher aus. Durch einige Übung gelingt es leicht, den Versuch so zu leiten, daß bei einer Überkühlung von 0,1° und kleineren Bruchteilen

von Graden bereits genügend feinzerteiltes Eis ausgeschieden ist, um das Thermometer wieder ansteigen zu lassen.

Zur Vermeidung grober Täuschungen verlasse man sich bei diesen Versuchen nie auf den Gang des Quecksilberfadens allein, sondern betrachte die Beobachtung nicht eher als sicher, bis man sich von der wirklich erfolgten Abscheidung fein zerteilten Eises überzeugt hat.

Für die Einführung von Flüssigkeiten bedient man sich nach BECKMANN des Apparates Fig. 108. Er wird gefüllt indem man die Kapillare, welche unten am zylindrischen Gefäß angeschmolzen ist, in die Flüssigkeit eintaucht, das obere Knierohr zum Schutze gegen Feuchtigkeit mit einem Chlorcalciumrohr verbindet und dann ansaugt. Die Entnahme von Substanz geschieht durch Einblasen, während die Kapillare in den Stutzen geschoben ist. Eines vollkommenen Abtropfens halber ist die Kapillare an der Mündung abwärts gebogen und schief abgeschliffen. Auch sehr leicht flüchtige Flüssigkeiten können vor dem Verdunsten bewahrt werden, wenn man die Kapillare recht eng nimmt, und das obere Rohr, wie die Figur zeigt, an einer Stelle kapillar auszieht.

Ausführung der Bestimmung selbst.

Die Ausführung einer Molekulargewichtsbestimmung gestaltet sich sonach etwa folgender Art. Man stellt zuerst das Thermometer für das betreffende Lösungsmittel, sagen wir Benzol, ein, d. h. man sorgt dafür, daß der Quecksilberfaden im erstarrenden Benzol sich etwa 0,5° vom oberen Ende der Skala des Thermometers entfernt einstellt. In das Gefriergefäß gibt man alsdann etwa 15 g Benzol, und füllt den äußeren Raum mit Eis und Wasser ziemlich voll. Die Abkühlung durch die das Gefriergefäß umgebende Luftschicht erfolgt recht gleichmäßig, wenn man das Benzol mit dem Rührer von Zeit zu Zeit rührt. Schließlich tritt Abkühlung bis unter den Erstarrungspunkt des Benzols ein. Rührt man jetzt stark, so beginnt dessen Erstarren. Gleichzeitig steigt das Thermometer etwas. Man liest mit der Lupe den höchsten Stand ab, welchen es erreicht. Dies ist der Erstarrungspunkt des Benzols. Nun nimmt man das Gefäß aus dem Kühlapparat und beim Benzol erreicht man schon durch Anwärmen mit der Hand ein Wiederschmelzen. Hierauf bestimmt man nochmals seinen Erstarrungspunkt, und ebenso ein drittes Mal. Die Differenz soll dabei nicht mehr als 5 Tausendstel Grad betragen.

Die Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung führt man nun absatzweise aus, indem man vom zu untersuchenden Material nach und nach immer mehr in das Lösungsmittel bringt, jedesmal den Erstarrungspunkt bestimmt und so fort.

Das gesuchte Molekulargewicht wird nach der Gleichung $M = c \cdot \frac{p}{t}$ berechnet.

Hierin bedeutet:

M das gesuchte Molekulargewicht,
c ist die Konstante des gewählten Lösungsmittels,
p ist der Prozentgehalt des Lösungsmittels an gelöster Substanz,
t ist die in Graden Celsius ausgedrückte Depression des Erstarrungspunktes.

Konstanten häufig gebrauchter Lösungsmittel:

Ameisensäure 27,7
Benzol 50
Diphenylamin 88
Eisessig 39
Naphtalin 69
Naphtylamin 78
Palmitinsäure 44
Phenol 72
Wasser 18,5

Die Wahl des Lösungsmittels, als welches für die meisten Laboratoriumsversuche Benzol, Eisessig und Phenol ausreichen, hat also vor allem von dem Gesichtspunkte aus zu erfolgen, daß dasselbe chemisch auf die Substanz, deren Molekulargewicht bestimmt werden soll, ohne jede Einwirkung ist. Hinsichtlich des Phenols sei bemerkt, daß man mit Steinkohlenteerphenol und mit synthetischem Phenol etwas voneinander abweichende Zahlen erhält, wohl, weil die Konstante selbst der reinsten Karbolsäure nicht mit der des auf synthetischem Wege dargestellten Produktes zusammenfällt.

Bei Anwendung des von EYKMAN[1] besonders empfohlenen Phenols (Erstarrungspunkt 40—42°) stellt man das mit Wasser von 35—37° gefüllte Kühlgefäß auf eine Asbestplatte und erhält mit einer kleinen Flamme die Temperatur annähernd 3—6° unter dem Erstarrungspunkt. Das im Gefrierrohr über freier Flamme geschmolzene Phenol wird zunächst durch direktes Eintauchen ins Kühlwasser und beständiges Umrühren zum Erstarren gebracht, was ohne erhebliche Überkühlung einzutreten pflegt. Nach Ablesung der annähernden Erstarrungstemperatur verflüssigt man den Röhreninhalt unter Rühren über der Flamme bis auf einen kleinen Kristallrest und läßt nun die Abkühlung im Luftmantel erfolgen. Mit der Vorsicht, die noch vorhandenen Kristallpartikeln nicht ganz zu verflüssigen, weil sonst das Wiedererstarren ohne Impfung mit Phenolkristallen kaum eintritt, wird zeitweilig und sobald die Temperatur bis in die Nähe des Gefrierpunktes gesunken ist, vorübergehend etwas stärker gerührt. Das Quecksilber steigt, während man langsam weiter rührt, bald bis zum Maximum, dem Erstarrungspunkt, um dort längere Zeit zu verweilen.

Die Mengen, in welchen man die zu untersuchenden Substanzen in etwa 4 Abschnitten in das Lösungsmittel gibt, sowie die erzielte Genauigkeit der Resultate ersehen wir aus folgenden Angaben BECKMANNS,[2] die sich auf Benzol als Lösungsmittel beziehen:

Prozentgehalt der Lösung	Schmelzpunkterniedrigung	Daraus berechnetes Molekulargewicht	Prozentgehalt der Lösung	Schmelzpunkterniedrigung	Daraus berechnetes Molekulargewicht
für Aceton $(CH_3)_2CO$ = 58			für Benzaldehyd $C_6H_5.CHO$ = 106		
0,473	0,405	57,2	0,511	0,245	102
1,458	1,220	58,6	2,093	1,000	103
4,592	3,615	62,2	6,879	3,130	108
7,162	5,365	65,4	12,180	5,245	114
für Acetophenon $C_6H_5COCH_3$ = 120			für Benzophenonoxim $(C_6H_5)_2CNOH$ = 197		
0 948	0,405	115	0,237	0,055	211
4,001	1,650	119	0,525	0,115	224
8,085	3,235	123	0,782	0,160	239
14,170	5,425	128	1,563	0,295	260

[1] *Z. P.* 2. 964. — [2] *Z. P.* 2. 717.

Einbringen der Substanz.

Das Einbringen von Flüssigkeiten in den Apparat ist mit der angegebenen Pipettenform sehr leicht zu erreichen. Die Anzahl der Tropfen, die man einlaufen läßt, gibt schon einen Anhalt für das Gewicht (siehe Seite 1). Feste Substanzen bringt man am besten mittels einer kleinen Presse in Stangenform, wägt ein Stückchen ab, und wirft es in den Apparat.

GERNHARDT hat hierzu die in den Figuren 79, 80, 81 abgebildete Hand-Pastillenpresse konstruiert, welche nach BECKMANN [1] dem Laboratoriumsbedürfnis völlig entspricht.

Man wird die Substanzen immer nur so stark zusammenpressen, als es die Notwendigkeit erfordert, damit die Löslichkeit möglichst wenig erschwert wird. Für empfindliche Substanzen läßt BECKMANN die Teile der Presse außer aus Metall nach Bedürfnis auch aus Porzellan oder Glas bzw. aus Elfenbein oder Ebonit herstellen.

Man hat hernach natürlich vor allem dafür zu sorgen, daß vollständige Lösung erzielt wird, wozu man auch anwärmen darf, da ja selbst ein wenig hierbei in das Vorratsgefäß tretendes Quecksilber, wie beim Thermometer erwähnt wurde, nicht abfällt.

Sind Substanzen unzersetzt schmelzbar, so wird man sie in Stäbchenform bringen können, wie es im Luftverdrängungsverfahren Seite 200 beschrieben ist.

Sieht man sich aber gezwungen, die Substanz als Pulver einzuführen, so geschieht das am besten nach dem Einschließen in Platindrahtnetz. Aus

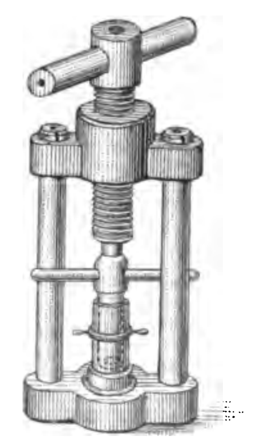


Fig. 109. Pastillenpresse.



Fig. 110. Die Substanz wird zusammengepreßt.

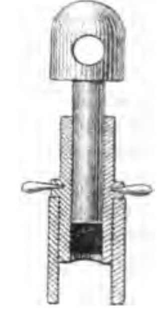


Fig. 111. Die Pastille wird herausgepreßt.

engmaschigem Platindrahtnetz stellt man ein kleines Eimerchen her, wägt und füllt mit Hilfe eines oben trichterförmig erweiterten Hohldrahtes und eines Stopfdrahts die Substanz ein, faltet oben das Drahtnetz zusammen und wägt wieder. Zur Not läßt sich pulverige Substanz auch aus einem hinreichend langen Wägerohr in den Apparat bringen, indem man durch Drehen und Klopfen die Substanz entleert oder das hintere Ende des Wägerohrs mit einem

[1] *Z. P.* 15. 671.

Glasstabe verschließt, der vorgeschoben werden kann. Durch Nachspülen mit etwas Lösungsmittel wird sodann aus dem Tubus die etwa anhaftende Substanz entfernt.

Schlußbemerkung.

Es sei darauf hingewiesen, daß die Methode fast stets brauchbare Resultate, die etwa bis 5 Prozent vom zu erwartenden Molekulargewicht abweichen, gibt. Ergibt sich jedoch bei Bestimmungen, wie es zuweilen vorkommt, daß die gefundenen Werte etwa nur halb so groß wie erwartet ausfallen, so wiederhole man sie mit einem anderen Lösungsmittel. Denn auch ohne daß an eine chemische Einwirkung der Substanz auf das Lösungsmittel zu denken ist, kommen Fälle vor, in denen die erhaltenen Zahlen mit dem Molekulargewicht der Substanz nicht übereinstimmen.

Der im vorangehenden beschriebene Apparat reicht fast in allen Fällen aus, indem bei dem schnellen Arbeiten, das er gestattet, die Hygroscopität der Lösungsmittel im Apparat keinen erwähnenswerten Fehler veranlaßt. Der Gefrierpunkt von Flüssigkeiten wird nämlich bei Zutritt von gewöhnlicher Luft vielfach dadurch zu niedrig gefunden, daß aus derselben geringe Mengen Wasser ins Lösungsmittel übergeführt werden. Für Körper, welche sich schnell lösen und Erniedrigungen von 2 Decigraden und mehr liefern, wird man mit dem erst beschriebenen Apparat auskommen und man wird es fast immer einrichten können, daß man das erreicht. Löst sich eine Substanz aber nur sehr träge, vielleicht in 15—30 Minuten, und in nur so geringem Maße auf, daß die Erniedrigung weniger als ein oder zwei Decigrade beträgt, so ist ein völliger Abschluß der Luftfeuchtigkeit erforderlich.

Bei dem von Beckmann[1] hierfür konstruierten Apparat[2] wird der Zweck dadurch erreicht, daß man das Eindringen von feuchter Luft durch einen Gegenstrom trockener Luft verhindert.

In dem oberen etwas erweiterten Ende des Gefrierrohrs, *A*, ist vermittels eines weichen Gummistöpsels 1) das Centigrad-Thermometer, *D*, 2) der vertikale Teil des Trockenrohrs, *F*, befestigt. Der durch letzteres hindurch ziemlich anschließend geführte Rührer, *E*, läßt sich ohne merkliche Reibung auf und nieder bewegen und besteht aus einem dicken Platindraht oder, der geringeren Kostspieligkeit halber, aus einem Glasstab, an dessen unterem Ende vermittels Einschmelzglases ein starker Platindrahtring befestigt ist. Als Handhabe streift man über das obere Ende ein Kniestück von Gummischlauch, wie es aus den bekannten Friedländerschen Modellen zur Versinnlichung der Valenzrichtungen des Kohlenstoffatoms[3] durch Beseitigung zweier Enden leicht gewonnen wird. (Um bei einer längeren Unterbrechung des Versuchs den Apparat verschließen zu können, braucht man nur den Gummischlauch über das obere Ende des Rohrs *F* zu schieben.)

Das Einwägen oder Einpipettieren des Lösungsmittels in das Gefrierrohr kann sowohl vor wie nach dem Anbringen der obigen Vorrichtungen

---

[1] *Z. P.* 7. 327.

[2] Die im folgenden erwähnten Vorrichtungen können von F. O. R. Götze in Leipzig bezogen werden. Bei der ausführlichen Beschreibung dürften dieselben übrigens allerorten leicht herzustellen sein.

[3] Viktor Meyer, *B.* 23. 572.

geschehen, im letzteren Falle durch den seitlichen Tubus, welcher je nach dem Lösungsmittel mit Kork, Kautschuk oder Glas zu verschließen ist. Falls der **Rührer** sich schwer bewegt und mit dem Thermometer nicht parallel läuft, wird das Vertikalrohr von F mit einer Schnur oder einem Gummiband an das Thermometer herangezogen oder durch Zwischenschieben eines Korkstückes in die richtige Lage gebracht.

In das Kugelrohr bringt man so viel **konzentrierte Schwefelsäure**,[1] daß dieselbe das Verbindungsstück der Kugeln füllt und leitet nun während der nach den früheren Angaben auszuführenden Bestimmungen einen so lebhaften **Strom trockener Luft** hindurch, daß die einzelnen Blasen derselben eben nicht mehr zu zählen sind. Ein Verspritzen von Schwefelsäure aus der größeren Kugel ist durch ein eingeschmolzenes Schutzplättchen aus Glas unmöglich gemacht. Die Erweiterung am oberen vertikalen Teil von F soll zum besseren Schutz des Gefrierrohrs einen kleinen Vorrat von trockener Luft bergen.

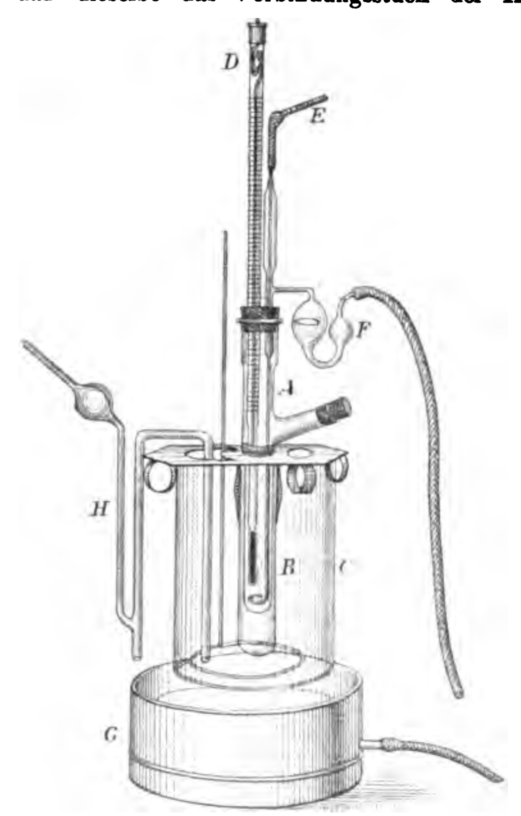


Fig. 112. Apparat mit Vorrichtung zur Abhaltung der Luftfeuchtigkeit nach BECKMANN.

Zur Erzeugung des Luftstromes eignet sich das Tisch-Wassergebläse nach BEUTELL mit der Abänderung von BÖMER,[2] indessen läßt sich auch jedes Wassertrommelgebläse anwenden.

Die das Gebläse verlassende Luft hat zunächst zwei gewöhnliche Trockentürme mit Schwefelsäurebimsstein zu passieren und tritt dann durch einen langen, die völlig freie Handhabung des Gefrierrohrs gestattenden Gummischlauch in das Kugelröhrchen. Die in diesem vorhandene Schwefelsäure hält geringe Mengen Wasser zurück, welche durch Diffusion oder sonst wie in den Gummischlauch gelangten.

Der Apparat hat im Vergleich zu früheren nach der vorstehenden Abbildung aus Bequemlichkeitsrücksichten noch folgende Änderungen erfahren.

---

[1] Dieselbe wird am besten mit einer Pipette aus der Standflasche entnommen, da am Halse der Gefäße die Säure oft stark wasserhaltig ist. Vor jeder neuen Versuchsreihe spült man das Kugelrohr mit Wasser, Alkohol, Äther, saugt Luft hindurch und versieht es mit neuer Säure.

[2] *Z. Ch.* 2. 390. 1889. Eine Heberwirkung des weiten Abflußrohrs läßt sich leicht durch eine Öffnung oder einen Stutzen an der höchsten Stelle beseitigen.

An den Metalldeckel des Kühlgefäßes sind vier schwache Federn zum Niederhalten des Luftmantels *B* nach Entfernung des Gefriergefäßes und vier Metallringe festgenietet, um dessen Abnehmen und Wiederaufsetzen zu erleichtern. Mit größter Bequemlichkeit lassen sich so die Hauptteile des Apparats aus der Kühlflüssigkeit entfernen und auf jeden Dreifuß oder Stativring stellen. Durch den größeren seitlichen Ausschnitt im Deckel kann man bequem Eis und Wasser nachfüllen, die kleinere seitliche Öffnung dient besonders zum Einsetzen eines Thermometers oder des weiter unten erwähnten Impfstiftes. An dem mittleren, den Luftmantel aufnehmenden Ausschnitt sind die Kanten abgerundet, um ein Abspringen des Glasrandes zu vermeiden; denselben Schutz gewährt dem Luftmantel das Überstreifen eines Gummiringes. Ein Heber, *H*, ist zum Ablassen von Kühlflüssigkeit bestimmt, der Untersatz, *G*, zur Aufnahme des Überflusses derselben. Bei Anwendung niederer Temperaturen wird das Kühlgefäß, *C*, zweckmäßig mit einem schlechten Wärmeleiter, Filz, umgeben.

Um sich von der Wirksamkeit der beschriebenen Vorrichtung zu überzeugen, braucht man nur den Gefrierpunkt von Eisessig während eines Zeitraums von 15—30 Minuten oder darüber wiederholt zu bestimmen. Derselbe muß konstant gefunden werden bis auf die kleinen Schwankungen, welche allen Temperaturbestimmungen mit dem Quecksilberthermometer anhaften, zumal wenn nur dessen Gefäß eingetaucht ist.

Der Anwendung des Eisessigs, welchen schon Viktor Meyer und K. Auwers[1] mit Recht als Lösungsmittel besonders empfohlen haben, stehen dessen hygroskopische Eigenschaften auch für sehr genaue Bestimmungen nicht mehr im Wege (siehe auch weiterhin die Methode von Meyer und Jäger). Von der geringen Menge Feuchtigkeit, welche beim Eintragen der Substanz durch den seitlichen Tubus in den Apparat gelangen kann, werden die Ergebnisse nicht merklich beeinflußt.

Die durchzuleitende trockene Luft kann natürlich auch von Kohlensäure befreit oder durch ein beliebiges anderes Gas, wie Stickstoff, Wasserstoff, Kohlensäure ersetzt werden, wenn die Natur der Lösung dies wünschenswert erscheinen lassen sollte.

Fehler durch Verdunstung des Lösungsmittels brauchen wohl gewöhnlich (z. B. bei Benzol, Wasser, Eisessig) keine besondere Berücksichtigung zu finden. Die Verluste sind bei der Gefriertemperatur sehr gering, und sollte einmal ein Decigramm Lösungsmittel verdunsten, so wird bei Anwendung von 10 g desselben immerhin nur ein Fehler entstehen, welcher bei der erlaubten Fehlergrenze von mehr als 5 Prozent für Molekularbestimmungen unbedenklich erscheint.

Für wässerige Flüssigkeiten genügt als Gefriergefäß vielfach ein gewöhnliches, nichttubuliertes starkwandiges Probierrohr. Die Flüssigkeitszunahme durch Kondensation von Luftfeuchtigkeit erscheint meist ebenso nebensächlich wie die Verdunstung.

Vor dem Eintragen von Substanz in das Gefrierrohr durch den seitlichen Stutzen dreht man vermittels des oberen Stöpsels den Rührer zweckmäßig so weit seitwärts, daß der Zugang zum Rohr frei wird. Um etwa in dem Stutzen befindliche Substanz in Lösung zu bringen, füllt man denselben

[1] *B.* 21. 707. 1888.

durch Neigen des Gefrierrohrs mit Lösungsmittel. Substanzteilchen, welche sich am Rührer und Thermometer angesetzt haben sollten, werden beim Wiederaufrichten des Rohrs durch die aus dem Stutzen tretende Flüssigkeit fortgeschwemmt. Unbequem einzuführende Pulver preßt man zu Pastillen.

Methode der Molekulargewichtsbestimmung durch Siedepunktserhöhung.

a) Verfahren von Landsberger.

Die Molekulargewichtsbestimmung durch Siedepunktserhöhung ist gleichfalls erst durch Beckmann zur praktischen Brauchbarkeit gebracht worden. Er hat in vieljähriger Tätigkeit seinen Apparat dazu andauernd verbessert, und die vollkommenste Form desselben erst kürzlich[1] angegeben. Man kommt jedoch für die in organisch-chemischen Laboratorien nötigen Molekulargewichtsbestimmungen auch mit dem außerordentlichen einfachen Apparat von Landsberger für nicht sehr hoch siedende Lösungsmittel aus, dessen genaue Beschreibung wir deshalb hier folgen lassen. Daran soll sich eine Modifikation des Apparats für den so zahlreiche Substanzen lösenden Eisessig schließen.

Landsberger[2] erhitzt das zur Bestimmung des Molekulargewichts dienende Lösungsmittel einzig und allein durch Einleiten seines Dampfes auf seinen Siedepunkt. Kommt nämlich der Dampf mit der kalten Flüssigkeit in Berührung, so kondensiert er sich zum größten Teil und die in Freiheit gesetzte latente Wärmemenge bewirkt eine Steigerung der Temperatur der Flüssigkeit. Diese Kondensation geht in beträchtlichem Maße weiter vor sich, bis die Flüssigkeit auf ihren Siedepunkt erhitzt ist. Ist dieser erreicht, so wird sich nur so viel Dampf verflüssigen, als nötig ist, um den durch Strahlung und Leitung bewirkten Wärmeverlust zu decken. Dann kann auch die Temperatur nicht mehr unter den Siedepunkt gelangen, vorausgesetzt, daß mit der Dampfeinleitung in ziemlich regelmäßiger Weise fortgefahren wird. Andrerseits wird das Lösungsmittel nicht überhitzt werden können, da eine reine Flüssigkeit durch ihren Dampf nur bis auf ihren Siedepunkt erwärmt werden kann. Die Menge Dampf, welche sich kondensiert, und die Zeit, welche verfließt, bis die Flüssigkeit die Siedetemperatur angenommen hat, sind unter denselben Bedingungen bei den verschiedenen Flüssigkeiten verschieden und naturgemäß abhängig von der Größe der latenten Verdampfungswärme, der spezifischen Wärme der Flüssigkeit und der Differenz zwischen der Siede- und der Zimmertemperatur. Ist aber die zu erwärmende Flüssigkeitsmenge klein, so ist sowohl die kondensierte Flüssigkeitsmenge, als auch die Zeitdauer nur gering, da die latente Kondensationswärme bei allen Flüssigkeiten erheblich größer ist, als die spezifische Wärme.

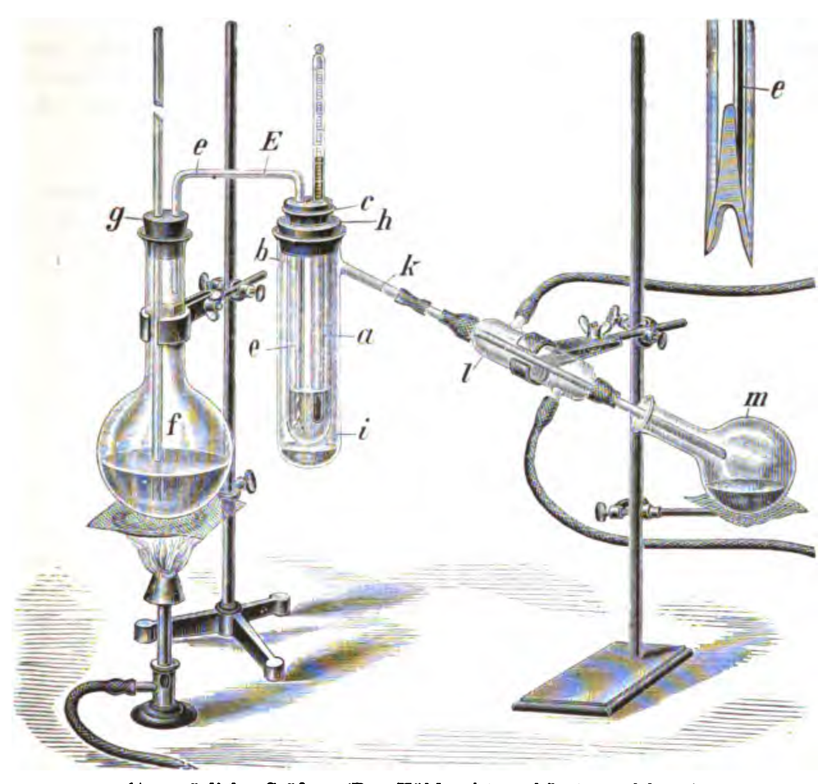
Seinem Apparat hat Landsberger folgende Einrichtung gegeben:

Das eigentliche Siedegefäß *a* (s. die Figur) ist ein gewöhnliches Reagenzglas von 3 cm innerem Durchmesser und 16 cm Höhe, welches in 2 cm Entfernung vom Rande eine Öffnung *b* besitzt. Es wird verschlossen durch einen zweifach durchbohrten Kork *c*, dessen eine Öffnung für das Thermometer bestimmt ist, während durch die andere Durchbohrung ein zweimal rechtwinklig gebogenes Glasrohr *e* geht. Der längste Schenkel des Rohrs *e* ist sowohl

---

[1] *Z. P.* (1905) 53. 137. — [2] *B.* 31. 459.

nach der dem Beobachter zugekehrten, als auch nach der ihm abgekehrten Seite schräg abgeschliffen, wie Fig. *e* zeigt, damit der Dampf möglichst ungehindert und nach allen Richtungen hin gleichmäßig austreten kann. Durch dieses Glasrohr wird der Dampf eingeleitet, welcher in einem Rundkolben *f* von $^1/_4$—$^1/_2$ l Inhalt erzeugt wird. Letzterer ist durch einen ebenfalls mit zwei Öffnungen versehenen Kork *g* verschließbar; durch die eine Durchbohrung



$^1/_8$ natürliche Größe. (Der Kühler ist verkürzt gezeichnet.)
Fig. 113. LANDSBERGERS Molekulargewichtsbestimmungsapparat. Versuchsanordnung für Alkohol, Benzol (Wasser) als Lösungsmittel.

geht eine Sicherheitsröhre hindurch, durch die andere die auch am kürzeren Schenkel etwas schräg abgeschliffene Röhre *e*. Mittels eines Korkes *h* ist mit dem Siedegefäß ein zweites Reagenzglas *i* von 19 cm Höhe und 4,5 cm innerem Durchmesser verbunden, welches mit einem ungefähr 2 cm vom Rande schräg angeschmolzenem Glasrohr *k* versehen ist. Ein Kork oder ein Stückchen Gummischlauch stellen die Verbindung von *k* mit dem Kühler *l* her. Durch diese Anordnung erreicht man, daß der durch die Flüssigkeit hindurchgegangene Dampf aus dem Siedegefäß erst in das äußere Reagenzglas entweicht, in welchem sich ein Teil kondensiert, während der größere Teil sich erst im Kühler verflüssigt und in der Vorlage *m* aufgefangen wird. Die Umgebung des Siedegefäßes mit einem Dampfmantel vermindert die Kondensation des

Dampfes im inneren Gefäße. (Beim Arbeiten mit Wasser kann man den Kühler fort und den Dampf direkt ins Zimmer strömen lassen.)

Wenn auch für diese Bestimmungen das BECKMANNsche Thermometer sehr gut verwendbar ist, so zieht LANDSBERGER doch ca. 22 cm lange in $^1/_2{}^0$ geteilte Thermometer vor, welche einen Intervall von ca. 10° umfassen. Auch die Kapillare dieser Thermometer ist am oberen Ende erweitert, damit, wenn nötig, eine kleine Menge Quecksilber abgetrennt werden kann. Diese Thermometer lassen sich mit der Lupe bis auf einige Tausendstel Grade leicht ablesen, was vollständig genügt. Ferner stellen sich diese kleinen Thermometer schneller ein als die großen nach BECKMANN, und schließlich ist der pekuniäre Schaden geringer, wenn eins von ihnen zerbricht.

Zur Ausführung einer Molekulargewichtsbestimmung bringt man in das Siedegefäß *a* nur so viel Lösungsmittel, daß gegen Ende des Versuchs die Quecksilberkugel des Thermometers gerade von der Flüssigkeit bedeckt ist und zwar von:

Äthyläther	ungefähr	7 ccm,	Äthylalkohol	ungefähr	5 ccm,
Schwefelkohlenstoff	„	7 „	Benzol	„	0 „
Aceton	„	4 „	Wasser	„	7 „
Chloroform	„	$3^1/_2$—4 „			

Darauf fügt man den Kork *c* so ein, daß die Röhre *e* den Boden des Gefäßes berührt, während das Thermometer *d* sich seitlich daneben befindet, und umgibt das Reagenzglas mit dem Mantel *i*.

Den Kolben *f* dagegen füllt man mit ungefähr $^1/_4$ l Lösungsmittel (ist man aber nur im Besitze einer geringen Flüssigkeitsmenge, so genügen zur Not 100—125 ccm) und wirft, damit ein gleichmäßiges Sieden stattfindet, zwei Tonstückchen in die Flüssigkeit.

Nach des Verfassers Erfahrung ist es nicht unvorteilhaft, das Rohr *e* bei *E* zu durchschneiden, und durch ein Kautschukrohr wieder zu verbinden. Ist das Lösungsmittel nicht sehr wertvoll, so tut man alsdann gut, die Verbindung erst herzustellen, wenn es ins Sieden geraten ist, und die Luft so ziemlich aus dem Kochkolben verdrängt hat. Jetzt gelangt diese Luft nicht ins Siedegefäß, wo sie sonst anfänglich das Erreichen der Siedepunktskonstanz erschwert.

Die Flüssigkeit wird entweder ins Sieden gebracht durch direktes Erhitzen mittels einer Flamme (bei Alkohol, Benzol und Wasser als Lösungsmittel), oder dadurch, daß man den Kolben in ein angewärmtes Wasserbad stellt, unter welchem man den Brenner entfernt hat. Hängt man den Kolben derart hinein, daß das Niveau innerhalb und außerhalb des Kolbens ziemlich gleich hoch ist, so empfiehlt sich für Äthyläther als Lösungsmittel ein Wasserbad von ungefähr 70°, für Schwefelkohlenstoff von ca. 80°, für Aceton und Chloroform von 100° Anfangstemperatur.

Bei Anwendung eines Rundkolbens ist aber wohl kaum eine Gefahr des Zerspringens des Glases vorhanden, wenn man dafür sorgt, daß die Flamme nicht an das Gefäß schlägt, sondern von zwei auf einem Stativring gelegten, ca. 2 cm unter dem Kolben befindlichen engmaschigen Drahtnetzen zurückgehalten wird. LANDSBERGER hat z. B. eine große Anzahl von Versuchen ausgeführt, bei welchen er Alkohol und Benzol als Lösungsmittel verwendet hat, ohne daß die Kolben eine Beschädigung erlitten haben.

Nachdem man das Kühlwasser angestellt und den mit einem kleinen

Schornstein versehenen Bunsenbrenner angezündet bzw. den Entwicklungskolben in das auf die angegebene Temperatur erhitzte Wasserbad gestellt hat, steckt man die Röhre *e* des Siedeapparats durch die freie Öffnung des die Sicherheitsröhre tragenden Korkes *g* und verbindet mittels eines Korkes oder eines kurzen Gummischlauchs das Ansatzrohr *k* mit dem Kühler *l*.

Sobald das Lösungsmittel im Entwicklungskolben siedet und die Luft im wesentlichen verdrängt ist, wird sich der die Röhre *e* passierende Dampf kondensieren, und gleichzeitig wird die Temperatur der Flüssigkeit in *a* schnell steigen, bis sie schließlich einen konstanten Wert erreicht hat. Es ist ratsam, die Temperatur jede $^1/_4$ Minute abzulesen und aufzunotieren, damit man aus den Zahlen den Gang der Temperatur ersehen kann und sich betreffs der Konstanz nicht täuscht.

In der Regel ist die Konstanz in 2—6 Minuten, von Beginn der Kondensation an gerechnet, erreicht, und man unterbricht den Versuch, wenn etwa während $1^1/_2$ Minuten kein Temperaturunterschied abgelesen wurde. Bei der Kürze, die dieser Versuch erheischt, ist zu empfehlen, ihn zur Kontrolle zu wiederholen, besonders wenn man nach dieser Methode noch wenig gearbeitet hat oder ein noch nicht verwendetes Lösungsmittel benutzt. Man gießt dann die in sämtlichen Gefäßen befindlichen Flüssigkeitsmengen zu dem noch nicht gebrauchten Lösungsmittel, schüttelt durch, füllt und setzt den Apparat genau wie beim ersten Male in Tätigkeit. Man versäume hierbei nicht, die alten Tonstückchen durch neue zu ersetzen.

Vorausgesetzt, daß man richtig gearbeitet und der Barometerstand sich in dieser kurzen Zeit nicht geändert hat, wird man denselben Wert für die Siedetemperatur finden.

Ist nunmehr der Siedepunkt des reinen Lösungsmittels mit Sicherheit bestimmt, so gießt man wieder sämtliches Lösungsmittel zusammen, füllt und setzt den Apparat genau, wie oben beschrieben, in Tätigkeit, nur daß man in das Siedegefäß *a*, die bereits vorher in einem Glasröhrchen auf Milligramme abgewogene Menge Substanz schüttet und mit der betreffenden Menge Lösungsmittel die dem Röhrchen noch anhaftenden Substanzteilchen in das Siedegefäß hineinspült. Man beobachtet wieder die Temperaturen, womöglich jede $^1/_8$ Minute und unterbricht den Versuch, sobald man dreimal nacheinander dieselbe Temperatur abgelesen hat, indem man die Verbindung mit dem Kühler löst, das Glasrohr *d* aus dem Korken *g* herauszieht und das äußere Gefäß *i* nebst den Pfropfen *h* entfernt. Mit zwei kleinen, bereit liegenden Gummipfropfen verschließt man die Öffnung *b* und das freie Ende der Röhre *e*, wägt den äußerlich gesäuberten, an einer Drahtschlinge aufgehängten Apparat einschließlich Glasrohr und Thermometer auf einer Tarirwage auf Zentigramme.

Man reinigt darauf den Apparat meist durch Ausschütteln mit Alkohol und Äther, trocknet und wägt ihn, in derselben Weise aufgehängt, nebst den Gummipfropfen.

Subtrahiert man von dem Gewicht der Lösung, d. i. die Differenz der beiden Wägungen, das Gewicht der Substanz, so resultiert das Gewicht des Lösungsmittels, und es ist leicht, die in 100 g Lösungsmittel gelöste Menge Substanz (Prozentgehalt) zu berechnen. Dieser Prozentgehalt, mit der für jedes gewöhnliche Lösungsmittel berechneten Konstante multipliziert und durch die Siedepunktserhöhung dividiert, ergibt das Molekelgewicht der untersuchten Substanz.

Die Siedepunktserhöhung für 1 g Molekelsubstanz in 100 g Lösungsmittel ist nach LANDSBERGER für

Aceton	= 16,7°
Äthylalkohol	= 11,5°
Äthyläther	= 21,1°
Benzol	= 26,7°
Chloroform	= 36,6°
Schwefelkohlenstoff	= 23,7°
Wasser	= 5,2°.

So fand er, daß 0,5469 g Naphtalin in 7,15 g als Lösungsmittel verwendetem Äthyläther eine Temperaturerhöhung von 1,24° veranlaßten. Der Gehalt der Lösung berechnet sich also auf 7,65 % an Naphtalin und $\frac{7,65 \times 21,1}{1,24} = 130$. Diese Zahl stellt somit das gefundene Molekulargewicht dar, während sich für $C_{10}H_8$ theoretisch die Zahl 128 berechnet.

b) Abänderung des LANDSBERGERschen Verfahrens durch MEYER und JÄGER.

Das LANDSBERGERsche Verfahren eignet sich in der mitgeteilten Form nur für niedrig siedende Lösungsmittel. MEYER und JÄGER[1] haben es für

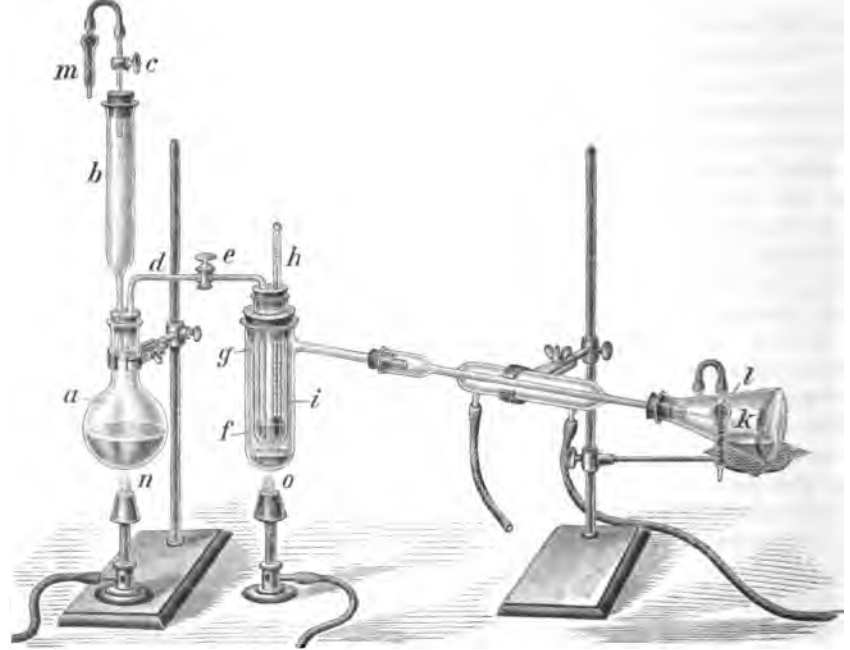


Fig. 114. Molekulargewichtsbestimmung nach MEYER und JÄGER. Versuchsanordnung für Eisessig (Anilin) als Lösungsmittel.

höher siedende abgeändert, wobei sie namentlich den Eisessig berücksichtigten. Denn gerade dieser bietet besondere Vorzüge, erstens weil er viele Substanzen

[1] *B.* 36. 1555.

löst, die in anderen Flüssigkeiten nicht oder nicht genügend löslich sind, und zweitens weil er zu denjenigen Lösungsmitteln gehört, in denen bei der Siedemethode[1] abnorme Molekulargewichte infolge von Assoziation nicht beobachtet sind.

Die Schwierigkeiten, welche sich dem LANDSBERGERschen Verfahren bei der Anwendung von Eisessig entgegenstellen, beruhen teils auf der beträchtlichen Differenz zwischen dem Siedepunkte der Essigsäure und der Lufttemperatur, teils auf ihren überaus hygroskopischen Eigenschaften, welche die des wasserfreien Alkohols noch zu übertreffen scheinen. Die Folge ist einmal, daß bei der gewöhnlichen Art des Operierens in dem Siedegefäße sich eine zu große Menge Essigsäure kondensiert, so daß der Versuch gar nicht zu Ende geführt werden kann; ferner ist bei der Siedepunktsbestimmung des reinen Lösungsmittels Temperaturkonstanz sehr schwer oder kaum zu erreichen. Ihr Apparat unterscheidet sich nach Überwindung zahlreicher Schwierigkeiten nunmehr von dem LANDSBERGERschen in den folgenden Punkten:

1. Der das Siedegefäß umgebende Mantel wird gleich von Anfang an mit einer größeren Menge des Lösungsmittels beschickt und dieses zum Sieden erhitzt. Infolgedessen erreicht die Flüssigkeit im Siedegefäße schon vor dem Eintritte des Heizdampfes annähernd den Siedepunkt, und während des Versuchs wird die Wärmeabgabe nach außen nahezu vollkommen vermieden.

2. Die im Dampfentwickler befindliche kalte Luft wird vor Beginn des eigentlichen Versuchs durch die Dämpfe des Lösungsmittels in die äußere Luft gejagt, so daß sie gar nicht in das Siedegefäß gelangt, und dieses daher auch nicht abkühlen kann.

3. Die Siedepunktsbestimmung des reinen Lösungsmittels ersetzen sie durch diejenige einer Lösung, welche eine bekannte Menge der zu untersuchenden Substanz enthält. Es werden also zwei Siedepunktsbestimmungen mit zwei Lösungen verschiedener Konzentration ausgeführt. Diese Art zu arbeiten erwies sich als sehr vorteilhaft, da durch sie in beiden Fällen nach Erreichung des Temperaturmaximums das Thermometer wieder sinkt. Es rührt dies daher, daß durch die Kondensation der Essigsäuredämpfe die ursprüngliche Lösung verdünnt wird. Im ersten Stadium des Versuches überwiegt die temperatursteigernde Wirkung des eingeleiteten Heizdampfes; hat diese ihr Maximum erreicht, so muß bei weiterem Einleiten, infolge der fortschreitenden Verdünnung das Thermometer sinken. Der Punkt, bei welchem dieses eintritt, ist leicht und scharf zu fassen.

4. Ist Vorsorge getroffen, daß Anziehen von Feuchtigkeit verhindert, bzw. unschädlich gemacht wird.

Die Einrichtung des Apparats ist jetzt deshalb folgende: In das zweimal rechtwinklig gebogene Rohr *d* ist ein gut eingeschliffener Glashahn *e* eingefügt; der Kork des Dampfentwicklers *a* trägt, statt eines Sicherheitsrohrs ein oben erweitertes Luftkühlrohr *b*, welches durch einen Glashahn *c* und das Chlorcalciumrohr *m* mit der äußeren Luft kommuniziert. Als Vorlage dient eine gewöhnliche Saugflasche *k*, welche mit dem Kühler luftdicht verbunden wird, und deren seitliche Ansatzröhre mit dem Chlorcalciumrohr *l* versehen ist. Um die Kondensation in dem Destillierrohr *d* nach Möglichkeit zu verhindern, umwickeln sie dasselbe mit einem wollenen Band. — Das

[1] *Z. P.* 6. 449.

von ihnen benutzte Thermometer ist für das Intervall von 111—122° in $^1/_{20}$ Grade geteilt, seine Ablesung geschieht mittels Lupe. Zum Erhitzen dienen Bunsenbrenner mit Schornstein, Gas- und Luftregulierung. Schließlich fanden sie zweckmäßig, die von dem Beobachter ausgehenden Wärmestrahlen und Luftströmungen durch eine vor dem Apparate aufgestellte starke Spiegelglasscheibe abzuhalten, und den ganzen Apparat an einem möglichst ruhigen Orte aufzustellen.

Die Ausführung der Molekulargewichtsbestimmung gestaltet sich folgendermaßen. Man wägt zuerst den leeren Apparat, bestehend aus dem Siedegefäß *f*, dem Thermometer *h* und der Röhre *d*, nebst dem dazu gehörigen Korke. Alle Korke werden vor ihrer Verwendung in Eisessig ausgekocht. Das freie Ende von *d*, sowie die Öffnung *g* sind während dieser und der folgenden Wägungen durch kleine Korke verschlossen. Darauf bringt man in das Gefäß *f* die abgewogene Substanz I und 3—4 ccm Eisessig. Sie verwenden ein von Kahlbaum bezogenes 99—100prozentiges Präparat, welches unter dem Namen „Eisessig-Kahlbaum" in den Handel gebracht wird. — Darauf setzt man das Gefäß *f* in den mit etwa 75 ccm Eisessig und einigen Bimssteinstückchen beschickten Siedemantel *i*. In den Kolben *a* gibt man 200—250 ccm Eisessig und etwa 10 g bei ca. 300° entwässerten Kupfervitriol nebst einigen Bimssteinstücken. Auch in die Vorlage *k* bringt man etwa 10 g wasserfreies Kupfersulfat. Die beiden schwach eingefetteten Hähne *c* und *e* sind zunächst geschlossen. Während man nun den Eisessig in dem Siedemantel *i* zum gelinden Sieden erwärmt, wägt man die Substanz II ab. Sobald die Temperatur in *f* den Siedepunkt der Essigsäure 118° nahezu erreicht hat, beginnt man mit dem Erwärmen des Kolbens *a*, wobei man das Chlorcalciumrohr *m* abnimmt und den Hahn *c* öffnet. Der Inhalt von *a* muß schließlich heftig sieden, so daß die Dämpfe sich im oberen Teil von *b* kondensieren. Man schaltet darauf die beiden Hähne um, d. h. man öffnet *e* und schließt *c*. Die Temperatur in *f* fällt darauf zunächst um einige Grade — wohl infolge Übertretens der in dem Rohr *d* noch enthaltenen Luft — sie steigt jedoch sogleich wieder rapide bis zum Maximum, um sofort wieder zu fallen. In diesem Augenblicke schließt man schnell den Hahn *e*, öffnet *c*, entfernt die Flammen, setzt auf *c* das Chlorcalciumrohr *m* wieder auf und notiert das Maximum. Man läßt nun bei verschlossenem Hahn *e* erkalten und wägt den Apparat. — Darauf bringt man die vorher abgewogene Substanz II in den Apparat zur Lösung I und verfährt wieder in derselben Weise. Nachdem das Maximum notiert ist, wird der Apparat nochmals gewogen.

Die Berechnung der Versuchsergebnisse ergibt als Beispiel die Molekulargewichtsbestimmung des Acetanilids in Eisessig.

Die beiden Substanzen seien mit s_1 und s_2 bezeichnet; die Mengen der Lösungsmittel mit l_1 und l_2; die Temperaturmaxima mit t_1 und t_2. — Die molekulare Siedepunktserhöhung K der Essigsäure ist 25,3.

$s_1 = 0{,}5176$ g. Apparat $+ s_1 + l_1 = 135{,}88$

Apparat leer $= 124{,}12$

$s_1 + l_1 = 11{,}76$

$- s_1 = 0{,}52$

$l_1 = 11{,}24$

$$s_2 = 1{,}0844 \text{ g.} \quad \text{Apparat} + s_1 + l_1 + s_2 + l_2 = 144{,}55$$
$$\text{Apparat} + s_1 + l_1 = 135{,}88$$
$$s_2 + l_2 = 8{,}67$$
$$- s_2 = 1{,}08$$
$$l_2 = 7{,}59$$

$$s_1 + s_2 = 1{,}6020 \text{ g.} \quad l_1 + l_2 = 18{,}83 \text{ g.}$$
$$t_2 = 119^{4.9}/_{20} = 119{,}245^0$$
$$t_1 = 118^{10.2}/_{20} = 118{,}510^0$$
$$t_2 - t_1 = \Delta = 0{,}735^0$$

Jetzt ist die Konzentration der Lösung bei dem ersten Versuche umzurechnen auf die gesamte Menge des bei dem zweiten Versuche vorhandenen Lösungsmittels.

Auf $(l_1 + l_2)$ g Lösungsmittel kommen im Anfang:

$$\frac{(l_1 + l_2)\,s_1}{l_1} = \frac{18{,}83 \times 0{,}5176}{11{,}24} = 0{,}8671 \text{ g Substanz.}$$

Subtrahiert man dies von der Gesamtmenge der angewandten Substanz, so erhält man diejenige Substanzmenge, welche die Siedepunktserhöhung vom ersten zum zweiten Versuche bewirkte:

$$s_1 + s_2 - \frac{(l_1 + l_2)\,s_1}{l_1} = 1{,}6020 - 0{,}8671 \text{ g} = 0{,}7349 \text{ g.}$$

Diese Zahl ist in die Formel für das Molekulargewicht

$$m = \frac{100 \,.\, s \,.\, K}{l \,.\, \Delta},$$

als s einzusetzen. $l = l_1 + l_2$. Es ergibt sich also:

$$m = \frac{100 \times 0{,}7349 \times 25{,}3}{18{,}83 \times 0{,}735} = 134{,}5. \quad \text{Ber. } m = 135.$$

Die von ihnen mitgeteilten Bestimmungen in Eisessig zeigen fast ausnahmslos eine Schärfe der Zahlen, wie sie sonst bei Molekulargewichtsbestimmungen kaum erreicht wird.

Bemerkt sei, daß sie im Apparat auch Molekulargewichtsbestimmungen mit Anilin als Lösungsmittel ausgeführt haben.

Methode der Molekulargewichtsbestimmung unter Verwendung des Mikroskops nach Barger.

Wir wollen nicht unterlassen, hier noch auf das ganz neue Prinzip der Molekulargewichtsbestimmung von Barger[1] hinzuweisen. Es beruht auf Vergleich der Dampfdrucke zweier Lösungen, von denen bikonkave, linsenartige Tropfen in ein Kapillarrohr gebracht werden. Ein Unterschied in den Dampfdrucken verursacht eine wechselseitige Änderung in der Größe der Tropfen, und diese wird mikroskopisch mit Hilfe eines Okularmikrometers beobachtet. Von der zu untersuchenden Substanz braucht man nur etwa 0,05 g. Die zweite Lösung, deren Konzentration ebenfalls bekannt sein muß, wird aus einem Körper mit bekanntem Molekulargewicht hergestellt (Rohrzucker, Benzil, Azobenzol). Das Lösungsmittel braucht keineswegs rein zu sein. Alkohol von 90 Prozent, Petroläther vom Siedepunkt 50—60° sind benutzbar. Selbstverständlich müssen aber beide Lösungen mit derselben Probe des

[1] Transactions of the Chemikal Society 86. 286.

Lösungsmittels dargestellt werden. Auch in deutscher Sprache hat Barger[1] sein Verfahren, wenn auch mit weniger Originalbestimmungen als im Original ausgestattet, veröffentlicht. Man sieht, die Ansprüche an die Substanzmenge des zu untersuchenden Körpers, sowie an die Lösungsmittel sind geradezu minimal, und mit ihrer Hilfe fand er das Molekulargewicht des Rohrzuckers, welches 180 beträgt, zwischen 179 und 192. Bei der Salicylsäure fand er statt 138 die Zahlen 131—146. Doch glaubt der Verfasser die ausführliche Beschreibung des Verfahrens erst in die Arbeitsmethoden aufnehmen zu sollen, wenn auch von anderer Seite Erfahrungen über dasselbe vorliegen. Hoffentlich regen diese Mitteilungen zur Anstellung von Versuchen mit dem Verfahren an.

Pulvern und Zerkleinern von Substanzen.

Man bedient sich im organisch-chemischen Laboratorium zum Pulvern von Substanzen im allgemeinen der Porzellanmörser. Sie führen die Unannehmlichkeit mit sich, für hygroskopische, sowie für giftige Substanzen sehr wenig brauchbar zu sein. Bei der Verarbeitung ersterer ist das Anziehen von Feuchtigkeit aus der Luft nicht zu vermeiden, und bei letzteren ist die Einatmung von verstaubten Partikeln, was z. B. bei Cyankalium und manchen Alkaloiden doch schon mehr als bedenklich.

Als Scholl[2] in die Lage kam, Aluminiumchlorid unter Ausschluß von Luft verreiben zu müssen, vermied er diese Schwierigkeiten, indem er mit bestem Erfolge Kappen aus Gummi benutzte, welche den Mörser luftdicht umschließen und in der Mitte eine enge Kreisöffnung zur Einführung der Keule haben. Diese für die verschiedensten Zwecke ausgezeichnet verwertbaren Mörserkappen aus Patentgummi liefert Schwieder in Dresden. Aluminiumchlorid, dessen hygroskopische Eigenschaften sich jedem, der mit ihm zu arbeiten hat, so unangenehm aufdrängen, konnte er z. B. mit ihrer Hilfe bei völligem Ausschluß von Feuchtigkeit beliebig lange zerreiben (siehe auch bei diesem im Abschnitt „Kondensieren").

Einen Apparat zum Zerkleinern tierischer Stoffe, auf den jedoch hier nur verwiesen werden soll, haben Rinck und Kossel[3] angegeben.

Rühren und Schütteln.

Im Abschnitt „Lösungs- und Verdünnungsmittel" haben wir ausführlich darauf hingewiesen, daß man Körper, falls sie nicht bereits ohne Lösungsmittel sei es direkt, sei es durch Zusammenschmelzen, ein gleichmäßiges nicht zu heftig aufeinander wirkendes Reaktionsgemisch geben, am besten in dem ihren Verhältnissen entsprechenden gemeinsamem Lösungsmittel zu Reaktion bringt. In vielen Fällen ist diese günstigste Bedingung aber mangels eines geeigneten gemeinschaftlichen Lösungsmittels nicht einzuhalten, so beim Nitrieren und Sulfonieren von in Salpetersäure bzw. Schwefelsäure unlöslichen Körpern usw. Hier muß man sich denn an Stelle der völligen gegenseitigen

[1] *B.* 37. 1754. — [2] *B.* 32. 3494 (1900). — [3] *Z.* 33. 5.

Durchdringung im Lösungsmittel mit der möglichsten innigen Berührung der Bestandteile des Reaktionsgemisches durch mechanische Hilfsmittel, also durch Rühren oder Schütteln begnügen. Der Erfolg kann auch bei diesem Vorgehen ein ausgezeichneter sein, wie die glänzenden technischen Erfolge auf diesem Gebiete beweisen, die die entsprechenden ohne genügende mechanische Einrichtungen ausgeführten Laboratoriumsversuche stets weit übertreffen. Da das Rühren und Schütteln mit den Händen nicht ausreicht, hat man nun auch seit einer Reihe von Jahren für Laboratoriumszwecke passende Rühr- und Schüttelvorrichtungen konstruiert, die aber in diesen meist noch lange nicht genug zur Verwendung kommen, obgleich ihr mechanischer Antrieb jetzt auch hier ein sehr bequemer ist. Man benutzt dazu entweder die zierlichen durch Anzünden einer Gasflamme in Bewegung zu setzenden Heißluftmotoren. Ein solchen sehen wir weiterhin in diesem Abschnitt als Antrieb einer Schüttelmaschine abgebildet. Weiter stehen entsprechend kleine mit der Wasserleitung oder auch mittels Elektrizität zu betreibende Turbinen bzw. Motoren zur Verfügung.

Rühren.

Frankenstein[1] hat folgenden leicht herstellbaren und dabei sehr wirksamen Rührer empfohlen, der dauernde Anerkennung[2] gefunden hat. Er besteht aus einer mittelstarken Glasröhre, die in nebenstehender Form an dem einen Ende gebogen ist. An beiden Biegungsstellen befinden sich zwei etwa erbsengroße Löcher. Die Verbindung mit einem durch einen Motor getriebenen Glasstab wird durch einen Gummischlauch bei *A* bewirkt. Der Stab gibt der Röhre zugleich den nötigen Halt. Die Wirkung dieses Hohlrührers z. B. auf zwei nicht mischbare Flüssigkeiten ist so bedeutend, daß durch die Zentrifugalkraft hier aus der mittleren Öffnung ein Gemisch der oben befindlichen leichteren und unteren schwereren Flüssigkeit als feine Tröpfchen herausgeschleudert werden. Selbst ein spezifisch so schwerer Körper, wie feiner Seesand kann auf diese Weise dauernd in Wasser in der Schwebe gehalten werden, um wieviel leichter somit organische Substanzen aller Art.



Fig. 115. Rührer nach Frankenstein.

Der Rührer von Witt[3] besteht aus einer kleinen, 20—25 mm im Durchmesser messenden gläsernen Birne, deren dickes Ende an einen Glasstab angeschmolzen ist, während das abwärts gerichtete dünne Ende offen bleibt. Im Umkreise ihres größten Durchmessers ist die Birne mit vier Löchern versehen, deren jedes so groß sein muß, wie das eine an der Spitze befindliche. Der Glasstab wird durch ein als Lager dienendes, den Stab genau umschließendes Glasrohr von 6—7 cm Länge gesteckt und an seinem oberen Ende mit einem Holzröllchen von solcher Größe versehen, daß bei direkter Übertragung der Kraft von der Rabeschen Turbine eine Geschwindigkeit von etwa 5000 Touren per Minute erzielt wird. Zur sicheren Befestigung des Holzröllchens wird

[1] *Ch. Z.* 20. 630. — [2] *Ann.* 319. 216. — [3] *B.* 1893. 1696.

dasselbe mit einer Keilnut versehen und in diese wird ein Pflöckchen aus hartem Holz eingetrieben. Läßt man den so vorbereiteten Apparat im Inneren einer Flüssigkeit rotieren, so wird zunächst durch die Zentrifugalwirkung die Flüssigkeit aus dem Inneren der Birne durch die seitlichen Löcher herausgeschleudert; es entsteht ein Vakuum in der Birne, welches die Flüssigkeit aus den unteren Teilen des Gefäßes veranlaßt, in die Birne hineinzusteigen; sie wird aber sogleich wieder herausgeschleudert und zur Hebung neuer Flüssigkeitsmengen verwendet. Dieses Spiel der Kräfte läßt sich namentlich gut beobachten, wenn man eine sehr schwere dunkelgefärbte Flüssigkeit, wie z. B. eine Auflösung von Jod in Schwefelkohlenstoff, in einer leichteren, wie z. B. Wasser, durch den Apparat verrühren läßt. Die Wirkung des Apparats

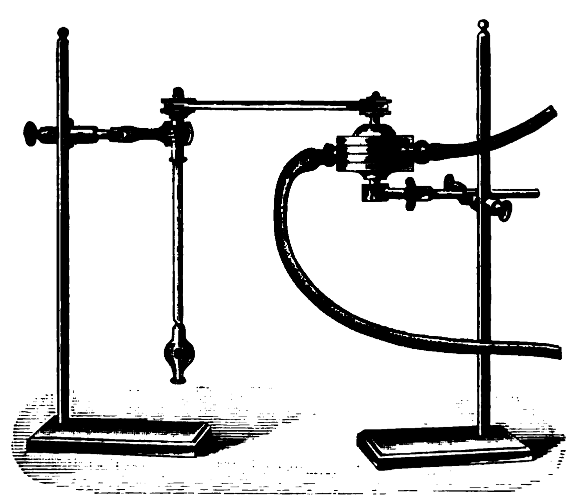
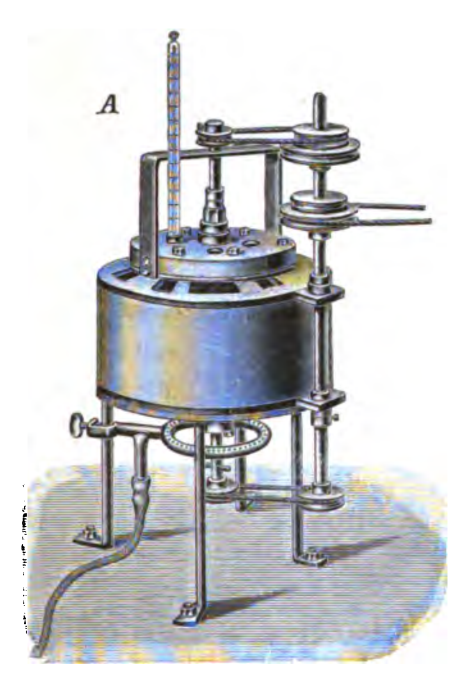


Fig. 116. Rührer nach Witt.

ist ungemein rasch und kräftig, eine Rotation der ganzen Flüssigkeitsmasse tritt bei richtiger Aufstellung nie ein und man kann daher die verwendeten Gefäße bis fast an den Rand füllen, ohne ein Überlaufen befürchten zu müssen. Der geringe Durchmesser des Apparats gestattet es, denselben in das Innere von Kolben einzuführen und das als Lager dienende Glasrohr einfach in einen Kork einzusetzen. So können Destillationen, am Rückflußkühler siedende Flüssigkeiten u. dgl. energisch durchgerührt werden, was unter Umständen sehr vorteilhaft ist. Man kann auch, wenn man den Apparat nur mit seiner Spitze in die Flüssigkeit eintauchen läßt, diese zu einem feinen Sprühregen zerstäuben oder endlich den Apparat zum Durchlüften von Flüssigkeiten benutzen, indem man statt des Glasstabes ein Thermometerrohr als Achse verwendet und durch die Höhlung desselben Luft ansaugen läßt oder beliebige Gase zuleitet. Witt bemerkt noch, daß sich als Schmiermittel für das Lager des Apparats eine Mischung aus Vaselin und wasserfreiem Lanolin am besten bewährt hat. Bei ungenügender Schmierung findet ein Heißlaufen und Ausschleifen des Lagers statt.

Auf Grund langjähriger täglicher Erfahrung mit Rührkesseln für hohe und niedrige Temperatur sowie für Vakuumdestillation im Fabriklabora-

torium hat jetzt SCHWALBE[1] einen Kessel konstruiert, der bei einem Arbeitsraum von etwa 250 ccm gestattet, mit Flüssigkeitsmengen von 50—100 ccm unter andauerndem gleichmäßigem Rühren bequem zu arbeiten. Die Kesselform hat er in Rücksicht auf größtmögliche Kühl- und Heizfläche zylindrisch gewählt, da sie sehr viel besseres Rühren und rascheres Durchmischen eingetragener fester oder flüssiger Stoffe als kugelförmige Kessel gestattet. Es ergab sich der weitere so wesentliche Vorteil einer sehr geringen Steighöhe der Dämpfe, bei etwaigen Destillationen im Vakuum. Der Rührer hat einfache Flügelform. Bei verhältnismäßig geringer Umdrehungszahl treibt er die Flüssigkeit an den Kesselwänden empor, bei dem beständigen Zurückfließen wird also bei nicht völliger Füllung des Kessels der Inhalt in ziemlich dünner Schicht auf den Kühl- bzw. Heizflächen ausgebreitet. Sollte die Rührwirkung bei zwei nicht mischbaren Flüssigkeiten nicht ausreichen, so kann durch Einsetzen von Gittern, die in den Öffnungen des Deckels befestigt werden, ferner durch Steigerung der Tourenzahl die Rührwirkung beträchtlich erhöht werden. An die Rührachse ist ein ringförmiges Gefäß angegossen, das das Eindringen von Schmieröl aus der Stopfbüchse des Rührers in das Innere verhütet, und die Stopfbüchse vor ätzenden Dämpfen bzw. bei heftigem Rühren vor ätzenden Flüssigkeiten schützt. Da der Deckel am Rande der Stopfbüchse mit einer entsprechenden Hervorragung in den ringförmigen Napf eingreift, so ist beim Füllen des Napfes mit Quecksilber, Schwefelsäure, Paraffinöl oder dgl. ein Eindringen von atmosphärischer Luft und Feuchtigkeit durch die Stopfbüchse völlig ausgeschlossen. Die Flügel des Rührers sind in ihrem Profil mit einer Vertiefung versehen, die auch bei der geringen Kesselfüllung mit 50—100 ccm Flüssigkeit ein Eintauchen des eingebrachten Thermometers gewährleistet. Der Deckel hat drei Öffnungen, deren eine als Eintragsöffnung, die zweite für den Rückflußkühler, die dritte für das Thermometer vorgesehen ist. Der Deckel



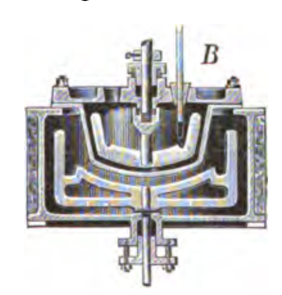


Fig. 117. Rührkessel nach SCHWALBE. *A* Äußere Ansicht. *B* Durchschnitt.

[1] *Ch. Z.* 29. 670.

ist im übrigen in etwa 1 cm starker Schicht mit Wärmeschutzmasse versehen, so daß unnötige Kondensation bei Destillationen, unerwünschte Erwärmung bei Versuchen mit Tiefkühlung nach Möglichkeit ausgeschlossen wird. Bei den 3 cm breiten Dichtungsflächen gelingt es, durch Anziehen von sechs kräftigen Schrauben unter Anwendung eines nach der Kesselfüllung ausgewählten Dichtungsmaterials (Gummi mit Stoffeinlage, Asbest, Pappe mit Leinöl oder Mennigekitt getränkt) völlig dichten Schluß zu erreichen. Bei der Ausführung in säurebeständigem Guß ist durch Abschleifen der Dichtungsflächen und Anordnung einiger leichter Rillen das luftdichte Einpressen des Dichtungsmaterials noch erleichtert; aber auch bei der Ausführungsform in Emaille — auch der Deckel ist auf seiner Innenseite emailliert — läßt sich noch ein Vakuum von etwa 20—30 mm Quecksilberdruck erreichen. Es ist infolgedessen möglich, in diesem Kessel im Vakuum unter Rühren abzudestillieren. Scheitert doch nach SCHWALBE die häufigere Anwendung der Vakuumdestillation an dem oft unvermeidlichen Stoßen der siedenden Flüssigkeit, wo weder Kapillaren noch Siedesteine u. dgl. den Experimentator vor dem Überschäumen der Flüssigkeit schützen, falls Durchleiten von Luft unangebracht ist.

Der Kessel ist für indirekte Heizung und für direkte Kühlung eingerichtet. Er ist zu diesem Zwecke in einen größeren Mantelkessel eingepaßt, der durch Wärmeschutzmasse an seinen senkrechten Wänden gegen Abkühlung geschützt ist. Falls man mit Tiefkühlung arbeiten will, wird noch die Bodenfläche des Mantelkessels durch Asbestscheiben isoliert. Infolgedessen ist der Verbrauch an Kältemischung ein sehr mäßiger; besonders da der Außenkessel einen Rührer mit Antrieb von unten erhalten hat. Denn es ist eine viel zu wenig berücksichtigte Tatsache, daß eine Kältemischung erst dann ihre volle Kühlwirkung entfaltet, wenn man durch lebhaftes und andauerndes Rühren die sich bildenden ruhenden Schichten wärmerer Flüssigkeit beständig stört. Es gelingt auf diese Weise, selbst in einem emaillierten vollgefüllten Kessel Nitrierungen bei Temperaturen von -12 bis -15^0 unter Anwendung von Eiskochsalzgemisch als Kühlmittel anstandslos durchzuführen; bei der schlechten Wärmeübertragung des emaillierten Eisens gewiß eine vorzügliche Leistung. — Auch bei Benutzung des Außenkessels als Heiz-(z. B. Wasser- oder Öl-)Bad treten die Vorteile der äußeren Isolierung und des Rührwerks hervor. Rührt man das Heizbad, so ist es unnötig, das Bad und damit eventuell Dämpfe der destillierenden Flüssigkeit weit über den Siedepunkt zu überhitzen; man kann mit einem sehr geringen Intervall zwischen Bad- und Siedetemperatur auskommen. Zur Heizung des Kessels dient ein an dem Gestell verschiebbar befestigter Ringbrenner.

Der Antrieb der beiden Rührwerke kann entweder von einer gemeinschaftlichen senkrechten seitlich angeordneten Achse aus geschehen, oder man kann, was noch vorteilhafter ist, falls man über eine horizontale Transmissionswelle verfügt, jedes Rührwerk für sich durch entsprechende Riemenscheiben von dieser Welle aus betreiben. Arbeitet man mit einer nicht zweckentsprechend aus Eismehl (siehe S. 148) hergestellten Kältemischung, sondern mit Eisstückchen, so kann es geschehen, daß der Rührer im Außenkessel durch sich einklemmende Eisstückchen zum Stillstand gebracht wird; für diesen Fall ist an der Rührachse ein Handgriff bzw. ein Handrad vorgesehen, das Zermalmung des Hindernisses gestattet.

Der Apparat wird in säurebeständigem Guß oder bester Emaille von **Ehrhardt & Metzger Nachfolger** in Darmstadt geliefert. Seine Ausführung in Porzellan ist beabsichtigt.

Kommt man in die Lage, Gemische rühren zu müssen, die unter Rückfluß sieden, so wird man nach BRÜHL[1] den Antrieb des Rührers durch ein grades Rohr in den Kolben eintreten lassen, während der Rückflußkühler durch eine zweite Durchbohrung des Korkes geführt wird. Sieden die Flüssigkeiten so leicht, daß sie aus dem recht lang gewählten Rohr mit der Rührerführung entweichen könnten, so kann man dieses, z. B. mittels Quecksilber, etwa in der

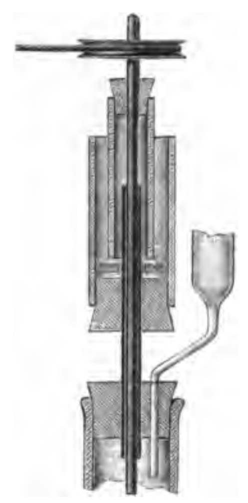


Fig. 118. Rühren unter Rückfluß nach BRÜHL.

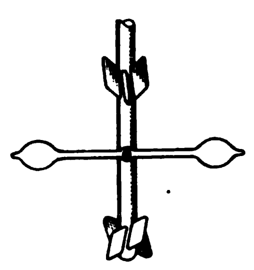


Fig. 119. Flügelrührer nach BRÜHL.

Art abdichten, wie es aus Fig. 118 zu ersehen ist. Fig. 119 gibt den Flügelrührer, welchen BRÜHL als für solche Fälle besonders geeignet erachtet, wieder.

Schütteln.

Zweierlei Zwecke kommen beim Schütteln mittels mechanischer Hilfsmittel in Betracht. Entweder soll das maschinelle Schütteln an die Stelle des mit der Hand erfolgenden Schüttelns des Scheidetrichters treten, oder Reaktionsgemische beliebiger Art sollen während der Zeit der Reaktion dauernd geschüttelt werden. Im ersteren Falle, bei dem nur ein Arbeiten in der Kälte beabsichtigt ist, muß die Trennung der miteinander geschüttelten Flüssigkeiten schließlich nach ihrem Überfüllen in einen Scheidetrichter dennoch in diesem erfolgen. Die hier sich anschließenden zwei Abbildungen zeigen den Antrieb

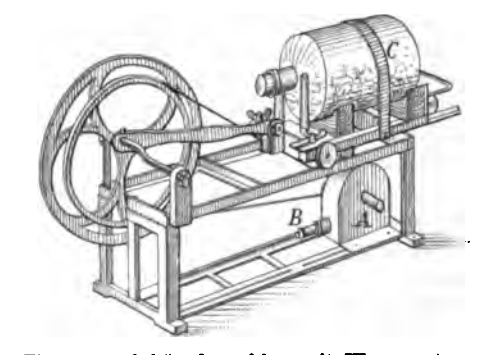


Fig. 120. Schüttelmaschine mit Wassermotorantrieb.

[1] *B.* 37. 923.

der Schüttelmaschine mit Wasser- oder Heißluftmotor, wobei die zweite Figur lehrt, wie der Motor, der Flaschen bis zu 6 l Flüssigkeit schüttelt, gleichzeitig mehreren Aufgaben dienstbar gemacht werden kann.

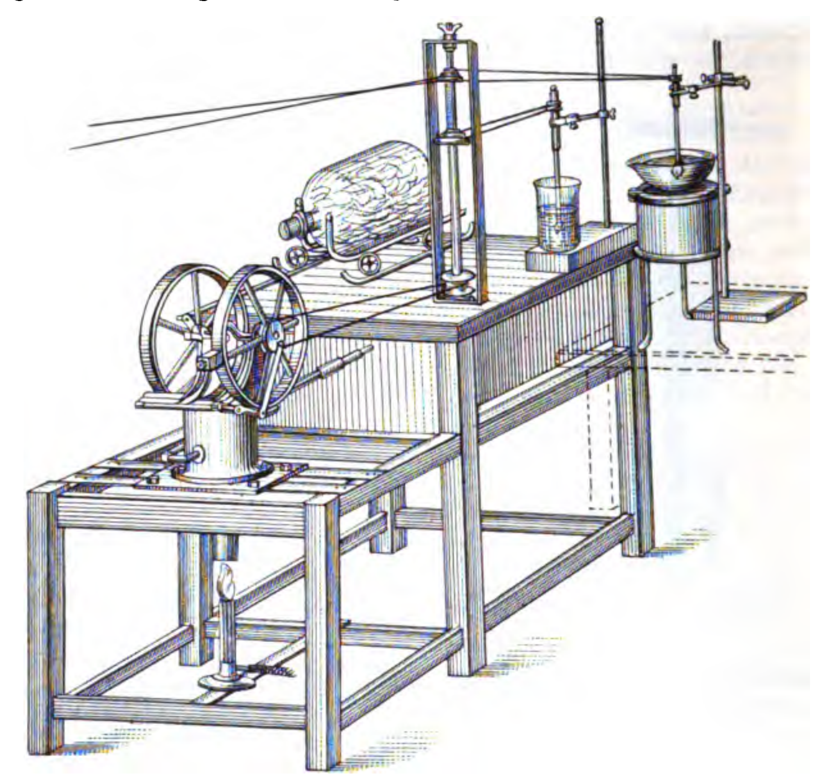


Fig. 121. Schüttelmaschine mit Heißluftmotorbetrieb.

Die Aufgabe, Reaktionsgemische während des Erhitzens dauernd zu schütteln, hat BRÜHL[1] gelöst. Sie ergab sich für ihn bei Gelegenheit metallorganischer Synthesen. Häufig war es hier nötig, das Zusammenballen des angewandten Zink- oder Natriumstaubes oder des Magnesiumpulvers und das Konglomerieren mit festen Reaktionsprodukten, wodurch unangenehmes Stoßen bewirkt und die Vollendung der Umsetzungen unmöglich gemacht wurde, zu verhindern. Es mußte also für ein kontinuierliches Durchmischen der Ingredienzien während der Einwirkung gesorgt werden. Von bis dahin bekannt gewordenen Schüttel- und Rührapparaten war für seine Zwecke keiner brauchbar. Denn bei ihm handelte es sich um das Durchmischen von Reagentien während des Kochens in ätherischen oder anderweitigen, auch hochsiedenden Lösungsmitteln, bei allmählichem Zufügen eines oder mehrerer Reaktive im Laufe der Operation — also beim Arbeiten in mit Rückflußkühlern versehenen Glaskolben, welche den Gang der Umsetzung mit dem Auge zu verfolgen gestatteten. Er fertigte sich entsprechende Apparate daher mit den Hilfsmitteln des Laboratoriums

[1] *B.* 37. 918.

zunächst selbst an, und nachdem sie sich während eines längeren Gebrauchs bewährt hatten, ließ er sie nach mancherlei Abänderungen von der Firma Desaga-Heidelberg herstellen. Diese lediglich für den üblichen Kleinbetrieb des Laboratoriums berechneten Apparate sind kompendiös und an jedem Platze aufstellbar.



Fig. 122. Hauptteil des Schüttelapparates nach BRÜHL.

Der obere Teil des Apparats (s. Fig. 122) besteht aus einer flachen, trommelförmigen Messingbüchse, welche oben durch einen aufgeschraubten Deckel *D* geschlossen, unten aber offen ist. Um diesen Hohlkörper ist ein in einer Nut gleitender Messingring *R* gelegt, welcher die eingeschraubten und angelöteten Ösen *o* trägt. Die Büchse ist exzentrisch durchbohrt und mit einem in der Mitte gelochten Schnurrad aus Hartholz *H* fest verbunden. In der gemeinsamen Durchbohrung ist die Achse des Apparats, der glatte Messingstab oder das glatte Messingrohr *S S* mittels des Kautschukstopfens *C* befestigt.

Fig. 123 gibt einen senkrechten Schnitt des Exzenters und Schnurrads in natürlicher Größe wieder. Man sieht, daß das Holz des Schnurrads sich nach oben in einer Hülse *h* fortsetzt, welche sowohl die Stabilität der Verbindung mit dem Exzenter erhöht, als auch für die Befestigung der Achse durch den erwähnten Kautschukstopfen die nötige Reibungsfläche darbietet.

Der Apparat kann sowohl zum Schütteln eines einzelnen Gefäßes als auch mehrerer gleichzeitig angewandt werden, indem man eine oder mehrere Ösen des Exzenters benutzt. Es können so sechs bis etwa 1 l fassende Kolben

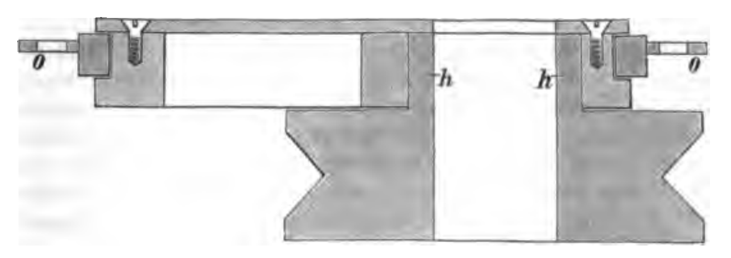


Fig. 123. Teil des Schüttelapparates in natürlicher Größe.

zusammen kräftig geschüttelt werden, und die Leistungen sind nach BRÜHL geradezu erstaunlich.

Über das Aufhängen der Reaktionsgefäße bemerkt er folgendes: Er verwendet Rundkolben, welche mittels eines weichen Korkes (nicht Kautschuk) mit einem aufrechten LIEBIGschen Kühler von 60—70 cm Länge verbunden

15*

werden, der nur am obersten Ende an die Stange eines etwa 1 m hohen Stativs angeklammert wird. Auf diese Weise befindet sich der Kolben in einer vorzüglich federnden Lage, was die gute Leistung des Schüttelapparats gewährleistet.

Eine einfache Verbindung des Reaktionskolbens mit dem Kühlrohre mittels des Korkes würde ungenügend sein, da bei den heftigen Schüttelbewegungen der Kolben unfehlbar sehr bald abgerissen würde. Man muß demnach den Kolben an den Kork federnd anpressen, und dies geschieht mittels einer um den Kolbenhals geschlungenen Schnur, deren beide Enden über dem Wasserzuflußrohr des Kühlmantels festgebunden werden. Der Kork wird, um ihn absolut luft- und wasserdicht zu machen, mit Kollodium überzogen. Das Erhitzen der Reaktionskolben geschieht im Luftbade, durch untergestellte tellerförmige oder kugelsegmentige Metallschalen.

Nach KEMPF fehlt bisher in dem experimentellen Rüstzeug des Chemikers ein Apparat, der in bequemer Weise ermöglicht, ein Reaktionsgemisch in dauernder, kräftiger Schüttelbewegung zu halten, gleichzeitig die Temperatur im Reaktionsraum auf eine beliebige Höhe (mindestens in den Grenzen zwischen 0° und 100°) einzustellen und das bei der Reaktion etwa entweichende Gas aufzufangen. Diese Lücke soll die beistehend in etwa $^1/_4$ der natürlichen Größe abgebildete erst während der Drucklegung des Buches bekannt gegebene Vorrichtung ausfüllen.[1] Der aus Glas gefertigte Apparat, der etwa $^1/_2$ Liter Flüssigkeit faßt, wird in ein mit Filz ausgekleidetes Kästchen gesetzt und dieses auf einer Schüttelmaschine befestigt. Das Reaktionsgemisch wird durch den Turm eingefüllt, der mit geeigneten Gasmeßapparaten verbunden werden kann. Durch die kugelartige Erweiterung ist ein Herausspritzen der Flüssigkeit auch beim heftigsten Schütteln völlig ausgeschlossen. Indem durch die im Innern befindliche Glasschlange kaltes oder warmes Wasser, Wasserdampf oder eine unter 0° abgekühlte Salzlösung geleitet wird, ist es ohne Schwierigkeit möglich, jede beliebige Temperatur während der Dauer der Operation inne zu halten. Das Schlangenrohr bewirkt daneben in ausgezeichneter Weise infolge des Widerstandes, den es der bewegten Flüssigkeit bietet, eine überaus feine Zerteilung derselben. So wird z. B. ein Gemisch von Benzol und Wasser augenblicklich zu einer feinen homogenen Emulsion zerschlagen. Der Apparat ist von Gebr. Muencke, Berlin NW, Schumannstraße 2, zu beziehen.

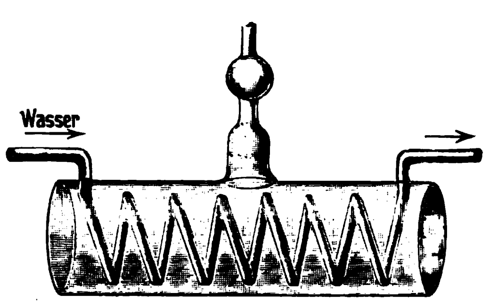


Fig. 124. Schüttelapparat mit Innentemperierung und Gasableitung nach KEMPF.

[1] *Ch. Z.* 1906. 475.

Schmelzpunktbestimmung.

(Erweichungspunkt. Explosionspunkt.)

Bestimmung im einseitig geschlossenen Kapillarrohr im Doppelbade.
Bestimmung im beiderseitig offenen Kapillarrohr.
Bestimmung im beiderseitig geschlossenen Kapillarrohr.
Der eigentliche Schmelzpunkt.
Allgemeinverhalten der Substanzen beim Schmelzen.
Füllmaterial der Bäder.
Korrigierter Schmelzpunkt.

Wir verdanken LANDOLT[1] die ersten ausführlichen Untersuchungen über die Methoden der Schmelzpunktbestimmung, welche sich beziehen auf:

Schmelzen- und Erstarrenlassen größerer Mengen mit direkt eingetauchtem Thermometer;

Erhitzen der Substanz in Kapillarröhren verschiedener Form, auch PICCARDscher Röhrchen[2] in Flüssigkeits- oder Luftbädern;

Das LÖWEsche[3] Verfahren, einen mit der Substanz überzogenen Platindraht in einem Quecksilberbade zu erwärmen, bis durch Abschmelzen Kontakt der Metalle entsteht und dadurch ein elektrischer Strom geschlossen wird. Ein dem letzten ähnliches Verfahren hat CHRISTOMANOS[4] beschrieben. Nach WOLFF[5] soll das LÖWEsche Verfahren bei Verwendung eines recht dünnen Platindrahts sehr gute Resultate geben.

Die Resultate LANDOLTs sind folgende:

Die Methode des Schmelzen- und Erstarrenlassens liefert stets sehr übereinstimmende Zahlen, und sie muß als die einzige bezeichnet werden, welche zu sicheren Resultaten führt. Hierzu ist aber immer die Anwendung von etwa 20 g des Körpers nötig. Bei Benutzung größerer Quantitäten läßt sich im allgemeinen leichter die Temperatur der Erstarrung als diejenige der Schmelzung ermitteln.

Im Spezialfall verfuhr er folgendermaßen: 18 g pulverförmiges Anthracen wurden in ein 30 mm weites und 175 mm langes Reagenzrohr gebracht und letzteres in ein solches von 40 mm Durchmesser eingesetzt. Das Ganze umgab man mit einem beiderseitig offenen Glaszylinder, unter welchem sich eine Lampe mit ringförmigem Brenner befand. Die innerste Röhre wurde durch einen Kork geschlossen, durch den das Thermometer und ein Rührer gingen. Letzterer wurde mit der Hand in Bewegung gesetzt, sobald beim Erhitzen des Luftbades das Schmelzen begann. Beginn des Schmelzens bei 196°, bei 197° alles geschmolzen, Beginn des Erstarrens bei 196,2°, aber — ohne daß der Erstarrungspunkt konstant wurde.

Die Schmelzpunktbestimmungen mittels der Kapillarröhrchen verschiedener Form können untereinander erheblich abweichen, bisweilen fallen dieselben mit den richtigen Werten zusammen, meistens aber sind die erhaltenen Resultate zu hoch, namentlich bei Anwendung enger Röhrchen.

Die elektrische Methode gibt nach LANDOLT ebenfalls wenig übereinstimmende und leicht zu hohe Schmelzpunkte.

---

[1] *Z. P.* 4. 357. — [2] *B.* 8. 687. — [3] *Z. A.* 11. 211. — [4] *B.* 23. 1093.
[5] *Dingler*, Polyt. Journ. 217. 411. u. 220. 529.

Bestimmung im einseitig geschlossenen Kapillarrohr im Doppelbade.

Für gewöhnlich nimmt man im Laboratorium die Schmelzpunktbestimmungen nach der Methode 2 in Kapillarröhren vor, schon weil man dabei mit minimalen Substanzmengen auskommen kann.

Verfasser bedient sich für gewöhnlich des von Gräbe[1] angegebenen Apparats. Er besteht aus folgender Art von Doppelbad. In einen Kolben aus Jenenser Glas, der sich erfahrungsgemäß auch bei dem Erhitzen mit Schwefelsäure sehr lange widerstandsfähig erweist, wird ein gewöhnliches Reagenzglas gehängt, dessen Länge und Durchmesser so gewählt ist, daß es ohne weitere Befestigung mit seinem Ringe auf dem Halse des Kolbens aufliegt und nicht ganz bis auf den Boden reicht. Man füllt den absichtlich klein gewählten Kolben und auch den untersten Teil des Reagenzrohrs für gewöhnlich mit konzentrierter Schwefelsäure.

In das Reagenzglas stellt man das Thermometer. Um an ihm das Kapillarröhrchen zu befestigen, pflegt man sich eines Gummiringes zu bedienen, der jedoch bei höherem Schmelzpunkt der Substanz bald von den sauren Dämpfen der Schwefelsäure unter gleichzeitiger, sehr unerfreulicher Schwärzung der Säure zerstört wird. Andere versuchen das Kapillarröhrchen mittels Platindrahts zu befestigen; dieser pflegt aber bald vom Thermometer herunterzurutschen. Michael[2] hat deshalb empfohlen, den zu Schmelzpunktbestimmungen dienenden Thermometern 20—30 mm oberhalb der Kugel ein Glaspünktchen anschmelzen zu lassen, womit dieser Übelstand beseitigt ist.

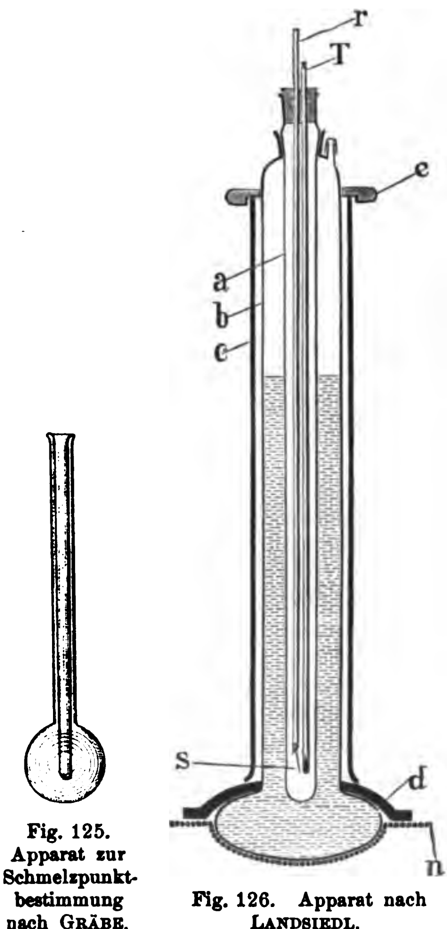


Fig. 125. Apparat zur Schmelzpunktbestimmung nach Gräbe.

Fig. 126. Apparat nach Landsiedl.

Doch läßt sich jede Sonderbefestigung des Kapillarröhrchens am Thermometerrohr vermeiden, wenn man so verfährt, daß man die Kugel des Thermometers durch Eintauchen mit ein wenig Schwefelsäure versieht, und durch diesen möglichst kleinen Tropfen das Kapillarröhrchen zieht, es gleichzeitig weiterhin am Thermometer entlang streichend. Die Adhäsion durch die Schwefelsäure ist dann stark genug, um das Kapillarrohr, obgleich

[1] *Ann.* 238. 320. — [2] *B.* 28. 1629.

es, so weit man es mit den Fingern faßte, frei von Schwefelsäure geblieben ist, dennoch so fest am Thermometer haften zu lassen, daß man es jetzt, ohne sein Abfallen befürchten zu müssen, in die Schwefelsäure des Reagenzrohrs zusammen mit dem Thermometer eintauchen und nach beendigter Bestimmung und genügendem Erkalten wieder mit ihm zusammen herausheben kann.

Wir lassen hier nun den Apparat LANDSIEDLS[1] folgen, der ihm zufolge die unmittelbare Bestimmung korrigierter Schmelzpunkte gestattet. Die zur Aufnahme des Thermometers und der Kapillarröhrchen als Luftbad dienende unten geschlossene Röhre *a* ist mittels Schliff in den bis zu $^2/_3$ seiner Höhe mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllten Kolben *b* eingesetzt, dessen Körper zur Erzielung einer möglichst großen Heizfläche eine linsenförmige Gestalt hat. Im Schliff oder neben demselben befindet sich ein Durchlaß für die sich ausdehnende Luft. Man ist bei diesem Apparate auch imstande die Substanz, deren Schmelzpunkt bestimmt werden soll, mittels *r* neben das bereits bis nahe an diesen Punkt erhitzte Thermometer zu bringen. Der Körper des Kolbens ist etwa bis zur Hälfte in ein engmaschiges stärkeres Drahtnetz *n* sorgfältig eingebettet, und in seiner oberen Hälfte mit einer Hülle *d* aus Asbest bedeckt, auf welche als weiterer Wärmeschutz der oben durch einen Deckel *e* umschlossene Glaszylinder *c* ruht. Den Einfluß dieser guten Verpackung ergeben folgende Zahlen:

Temperatur °C.	Dauer des Erhitzens in Minuten: Apparat ohne Zylinder *c* und ohne Asbesthülle *d*	Apparat mit Zylinder *c* und mit Asbesthülle *d*
25		
100	$4\frac{1}{2}$	$5\frac{1}{2}$
150	$7\frac{1}{2}$	10
200	13	15
225	18	18
240	23	20
250	$32\frac{1}{2}$	22
254	40	$22\frac{1}{2}$
260	Thermometerstand von	24
270	254° ab schwankend	26
280	und auch bei weiterem	$28\frac{1}{2}$
290	20 Minuten währendem	32
300	Erhitzen 255° nicht	$36\frac{1}{2}$
310	überschreitend.	$43\frac{1}{2}$

Es steht natürlich nichts im Wege auch hier der Schwefelsäure Kaliumsulfat (siehe weiterhin) zuzusetzen, und so höhere Temperaturen zu erreichen.

Auch zur Bestimmung sehr niedriger Schmelzpunkte dient das Doppelbad. So führt man die Bestimmung von Schmelzpunkten, bis zu — 60° herunter, nach KRAFFT[2] so aus, daß man das mit Substanz beschickte zugeschmolzene Kapillarröhrchen in gewöhnlicher Art an ein Weingeistthermometer befestigt, und in ein Gefäß luftdicht einsetzt, in welchem sich flüssige schweflige Säure befindet. Saugt man nun mit Hilfe eines seitlich angeschmolzenen Rohrs die schweflige Säure mittels der Luftpumpe ab, so tritt rapide Temperaturerniedrigung ein. Zur ungefähren Fixierung des Thermometers ist es gut am Apparat ein Manometer zum Ablesen des Unterdrucks

[1] *Ch. Z.* 1905. 765. — [2] *B.* 15. 1694.

zu haben. Weiter stellt man das Ganze in einen größeren Zylinder, in dem sich einige Tropfen Alkohol befinden, weil der Apparat sich sonst an der Luft mit einer Eiskruste bedeckt, die das Ablesen der Temperatur unmöglich macht. Heuzutage wird man statt der schwefligen Säure flüssige Luft verwenden.

Kutscher und Otori[1] machen sich die Unempfindlichkeit des Quarzglases zunutze, und arbeiten nicht wie Gräbe in einem doppelten Schwefelsäurebad, sondern in einem Doppelluftbad, was zugleich die Bestimmung des Explosionspunkts ermöglicht. Dazu wird in einen kleinen, langhalsigen Quarzkolben ein gut passendes Reagenzglas aus gewöhnlichem Glas derart eingefügt, daß sein geschlossenes Ende ungefähr 1 cm vom Boden des Kölbchens entfernt bleibt. Das Thermometer mit der an der Quecksilberkugel durch Platindraht befestigten Substanz wird in das Reagenzgläschen in gewöhnlicher Weise eingebracht. Eine besondere Badflüssigkeit wird nicht benutzt, sondern die zu untersuchende Substanz ist nur von dem doppelten Luftmantel umgeben. Das äußere Quarzkölbchen kann infolge des gewählten Materials entweder direkt erhitzt werden, oder man bringt zwischen Flamme und Kölbchen einen Asbestteller. Zur Bestimmung des **Explosionspunkts** kann dieser Apparat ebenfalls dienen. Dazu bringt man die explosiven Körper in weite konisch geformte Schmelzröhrchen, die direkt an der Thermometerkugel befestigt werden. Bei dieser Form des Schmelzröhrchens finden die Verpuffungen oder Entflammungen statt, ohne den Apparat zu beschädigen.

Bestimmung im beiderseitig offenen Kapillarrohr.

Man benutzt beiderseitig offene Kapillarröhrchen namentlich bei der Bestimmung des Schmelzpunkts von Fetten und festen Fettsäuren. Außerdem bedient man sich ihrer bei der Feststellung des Erweichungspunkts von Materialien der verschiedensten Art.

Für ersteren Zweck sind sie schon vor langer Zeit von Bouis[2] empfohlen worden. Man taucht dazu das beiderseits offene Kapillarröhrchen etwa $^1/_2$ cm tief in das geschmolzene Fett, läßt es im Röhrchen erstarren, und befestigt das ganze mit einem Kautschukring am Thermometer. Nunmehr beobachtet man den Punkt, bei welchem nach dem Erwärmen des Wassers, das für diesen Zweck als Badflüssigkeit genügt, im inneren des ebenfalls nur Wasser enthaltenden Reagenzglases des Gräbeschen Apparats Wasser mit dem geschmolzenen Fett im Kapillarrohr aufsteigt. Die vom Verfasser außerordentlich oft benutzte Methode gibt bei Stearinsäure, Palmitinsäure und Gemischen von diesen sehr zuverlässige Resultate.

Für die Bestimmung des Schmelz- bzw. **Erweichungspunkts** von Asphalt, Pechen und ähnlichen Stoffen bedienen sich Krämer und Sarnow[3] eines hieran anklingenden Verfahrens. 25 g des zu untersuchenden Asphalts usw. werden in einem kleinen Becherglas im Ölbade bei 150° geschmolzen. Die Höhe der geschmolzenen Asphaltschicht soll etwa 1 cm betragen. In diese

[1] *Z.* 42. 193. — [2] *Ann.* 44. 152. — [3] *Chem. Industrie.* 1903. 85.

taucht man ein an beiden Seiten offenes etwa 10 cm langes Glasröhrchen von 6—7 mm lichter Weite ein. Beim Herausnehmen des Röhrchens schließt man das obere Ende mit dem Finger und läßt es an der Luft in wagerechter Lage erkalten. Ist dieses eingetreten, so entfernt man den äußerlich anhaftenden Asphalt mit den Fingern. Die Höhe der Asphaltschicht im Rohr beträgt jetzt etwa 5 mm. Auf diese gießt man 5 g Quecksilber, die man aus einem geteilten Röhrchen ausfließen läßt. Nunmehr kommt das Schmelzröhrchen in ein mit gesättigter Kochsalzlösung gefülltes Becherglas, welches in ein zweites mit hellem Paraffinöl gefülltes Becherglas eingehängt ist. Neben das Schmelzröhrchen kommt das Thermometer, dessen Quecksilbergefäß mit der Asphaltschicht in gleicher Höhe stehen soll. Die Temperatur, bei welcher das Quecksilber durch die Asphaltschicht bricht, notiert man als Schmelz- bzw. Erweichungspunkt des Asphalts. Nach WENDRINER[1] kommen bei diesem Verfahren gegenüber den Bestimmungen anderer Analytiker Differenzen bis zu 5° vor. Er empfiehlt deshalb den zu untersuchenden Asphalt in Röhrchen mit eben geschliffenen Enden zu bringen, durch Einschieben eines plangeschliffenen Glasstäbchens das erstarrende Asphaltstäbchen genau 10 mm lang zu machen usw.; alsdann bleiben die Schmelzpunktsdifferenzen unterhalb eines Grades. Für hochschmelzende Peche, z. B. Holzpech zu 205°, bei denen Salzwässer als Erhitzungsbad nicht mehr ausreichen, soll man so verfahren, daß man ziemlich weite Schmelzröhrchen unten mit einem Kork verschließt. Nun gibt man so viel Pech hinein, daß es in ihnen zu einer etwa 5 mm hohen Säule zusammenschmilzt. Nach dem Erstarren entfernt man den Kork, und kann die Bestimmung jetzt direkt in geschmolzenem Paraffin ausführen, indem die zwischen dem Pech und dem flüssigen Paraffin beim Eintauchen erhalten bleibende Luftschicht die direkte Berührung beider Substanzen unmöglich macht, welche sonst zur Lösung des Pechs im flüssigen Paraffin führen würde.

Bestimmung im beiderseitig geschlossenen Kapillarrohr.

Schon RIBAN[2] stellte den Schmelzpunkt des Additionsproduktes der Salzsäure mit einem Terpen $C_{10}H_{16}.HCl$, das sehr leicht sein HCl abgibt, so fest, daß er ihn in einer mit salzsaurem Gas gefüllten, beiderseits zugeschmolzenen Kapillarröhre bestimmte. Da Chloranil vor dem Schmelzen bereits vollständig sublimiert, füllte GRÄBE[3] ein wenig davon in ein Kapillarröhrchen, schmolz dieses ebenfalls zu und konnte den Schmelzpunkt nun zu 290° bestimmen.

Die Verwendung von nachträglich auch am zweiten Ende zugeschmolzenen Röhrchen hat später MICHAEL[4] in der erforderlichen Weise weiter entwickelt, und so seit dem Jahre 1895 Schmelzpunktbestimmungen von organischen Verbindungen, deren Schmelzpunkt man bis dahin zum Teil überhaupt nicht ermitteln konnte, ermöglicht. Einige von diesen Körpern, wie die Fumarsäure,[5] entgingen der Bestimmung, da sie, bevor die nötige Temperatur erreicht wird, sublimieren; sonstige, wie die Dibrombernsteinsäure,[6] werden vor dem

[1] *Zeitschr. f. angew. Chem.* 1905. 622.
[2] *B. Par.* 24. 14. — [3] *Ann.* 263. 19. — [4] *B.* 28. 1629. — [5] *Ann.* 188. 87.
[6] *Ann.* Suppl. II, 90 und *B.* 18. 789.

Schmelzen zersetzt; während der Schmelzpunkt bei anderen Produkten so hoch liegt, daß die vorher beschriebenen und bis dahin angewandten Apparate zur Ermittlung desselben sich nicht eigneten. Da man durch das Fehlen dieser so charakteristischen Eigenschaft häufig den langen Weg der Analyse und des Studiums der Zersetzungen des Körpers anzutreten genötigt ist, so schien ihm mit Recht eine Methode, bei deren Anwendung die große Mehrzahl der bisherigen Ausnahmen verschwindet, von Interesse zu sein.

Bei diesen Versuchen ist er von zwei Gesichtspunkten ausgegangen; zunächst schien es nicht ausgeschlossen, daß, wenn man die zersetzliche oder sublimierbare Substanz in eine Flüssigkeit bringt, die schon bis ziemlich nahe zu dem betreffenden Schmelzpunkt erhitzt ist, und dann rasch weiter erhitzt, die die Zersetzung bzw. Verflüchtigung des Körpers vermieden werde; weiter schien es wohl möglich, daß ein Zuschmelzen des Röhrchens, wodurch man einen etwas größeren Druck auf die Substanz erreichen kann, in der gleichen Richtung wirken werde.

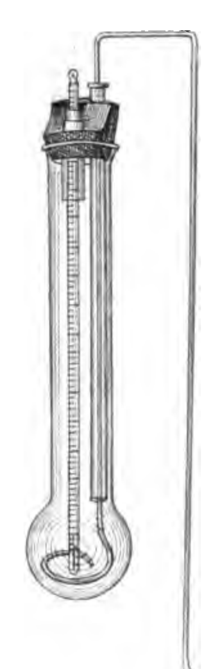


Fig. 127. Apparat nach MICHAEL.

Bei Bestimmungen von Schmelzpunkten, die unter 300° liegen, hat er den nebenstehend abgebildeten, von ihm schon früher konstruierten Apparat benutzt, mit der Abänderung, daß ein enges, unten zugeschmolzenes und oben rechtwinklig gebogenes Glasrohr durch ein zweites Loch, neben dem Thermometer, sich leicht auf und nieder bewegen läßt. Etwa 30—40 mm über dem unteren Ende dieses Schiebers wurde das schon erwähnte Glaspünktchen angeschmolzen und dicht darüber ein Stück Platindraht zuerst angebunden und nun zwei- oder dreimal locker um den Schieber gewunden; man erhält dadurch eine Spirale, die dazu dient, die Schmelzröhrchen zu tragen.

Als Flüssigkeit zur Bestimmung von Schmelzpunkten, die zwischen 300—400° liegen, hielt MICHAEL gewöhnliches geschmolzenes Paraffin für das brauchbarste. Doch lernen wir weiterhin das weit bequemere von SCUDDER angegebene Füllmaterial für solche Bäder kennen. Es ist bei derartigen Bestimmungen nach MICHAEL unerläßlich, daß man durch Benutzen des Rührers für gleichmäßige Verteilung der Wärme sorgt, und zum Vermeiden des Überhitzens ist es nötig, eine dicke, mit kreisförmigem Ausschnitt versehene Asbestplatte über das Erhitzungsrohr fast bis auf die Höhe der Thermometerkugel zu schieben.

Für die Versuche bei Temperaturen von 400—450° wurde von MICHAEL ein Metallbad benutzt, worin der Schmelzpunktapparat so weit eingetaucht war, daß sich das Schmelzröhrchen wenig unter dem Niveau des Metalls befand. Er überzeugte sich, daß man richtige Schmelzpunkte in einem solchen Bad erhalten kann, wenn man für gute Verteilung der Wärme sorgt. Es wurde dies erreicht, indem das untere Ende des Rührers aus drei Windungen bestand, wobei aber zu bemerken ist, daß eine Temperatur von 450° nur durch fortwährendes Bewegen des Rührers zu erreichen war. Unter

diesen Umständen ist es jedoch schwierig, den Moment des Schmelzens scharf zu beobachten. Dieses Hindernis ließ sich aber dadurch vermeiden, daß ein Sonnenstrahl auf die Thermometerkugel reflektiert wurde. Die Schmelzröhrchen sollen einen Durchmesser von mindestens 1 mm haben, da der Einfluß der Kapillarität auf den Schmelzpunkt bei Bestimmungen in zugeschmolzenen Röhren nach MICHAEL im allgemeinen größer ist als der, den LANDOLT[1] bei gewöhnlichen Bestimmungen beobachtet hat. Es ist zweckmäßig, beim Gebrauch des Schiebers gleichzeitig ein Röhrchen an dem Thermometer zu befestigen, um den Zeitpunkt zum Eintauchen des Schiebers zu erkennen; hervorzuheben ist aber, daß der richtige Schmelzpunkt meistens erst durch mehrere Versuche zu ermitteln ist.

Fumarsäure: Im offenen Röhrchen in auf 280° erhitzte Schwefelsäure eingetaucht, fand keine Schmelzung statt, und beim schnellen Erhitzen der Flüssigkeit sublimiert die Fumarsäure zum größten Teil unter 290° weg; bei dieser Temperatur schmilzt der geringe Rückstand; das gleiche Verhalten wurde beobachtet beim Einführen eines Röhrchens in auf 290° erhitzte Schwefelsäure. Im zugeschmolzenen Röhrchen von Zimmertemperatur an erhitzt, findet gegen 260° die Bildung von etlichen schwärzlichen Pünktchen statt, aber bei 286—287° liegt vollkommene Schmelzung vor. Bringt man ein zugeschmolzenes Röhrchen in auf 282° erhitzte Schwefelsäure, so sublimiert wenig von der Substanz, indem der Rest bei 287—288° schmilzt.

Chloranilsäure: Nach A. W. HOFMANN[2] fängt diese Substanz bei 150° zu sublimieren an, zwischen 210—220° geht sie rasch weg; aber schnell erhitzt, schmilzt sie unter Verkohlung. Die Sublimation beginnt schon im Wasserbad; im offenen, sowie im zugeschmolzenen Röhrchen auf gewöhnliche Weise oder auch rasch erhitzt, ist fast die ganze Menge der Substanz wegsublimiert, bevor der Schmelzpunkt erreicht ist, aber am Schieber bei 278° eingetaucht, schmilzt sie im offenen, sowie im zugeschmolzenen Röhrchen bei 283—284°, während also GRÄBE, wie oben mitgeteilt wurde, 290° gefunden hat.

Theobromin: Im offenen Röhrchen sublimiert es unter Zersetzung und es ist kein Schmelzpunkt zu bestimmen; im zugeschmolzenen Röhrchen schmilzt es bei 329—330°, erstarrt bei 319—320° und schmilzt wieder bei 329—330°.

Indigblau: Ein Schmelzpunkt des künstlichen Produkts ist, im offenen sowie im zugeschmolzenen Röhrchen und allmählich erhitzt, nicht zu bestimmen, da es sich dabei zersetzt. Im zugeschmolzenen Röhrchen bei 385° eingeführt, schmilzt es bei 390—392° zu einer purpurroten Flüssigkeit, indem gleichzeitig Zersetzung stattfindet.

Sehr bemerkenswert ist der Einfluß, welcher durch das Zuschmelzen des Röhrchens auf das Verhalten von Substanzen, z. B. Fumarsäure, beim Erhitzen ausgeübt wird, und MICHAEL meint, daß dieser Unterschied kaum durch die dadurch veranlaßte Druckzunahme erklärt werden kann, und besondere Versuche über den Einfluß des Drucks auf die Schmelzpunkte von organischen Verbindungen zum Verständnis dieser Erscheinung notwendig sind. Er hebt hervor, daß bei manchen organischen Substanzen eine nicht unbeträchtliche Differenz vorkommt, wen man die Schmelzpunkte im offenen, oder im zugeschmolzenen Röhrchen bestimmt.

---

[1] *Z. P.* 4. 371. — [2] *Ann.* 52. 59.

Der eigentliche Schmelzpunkt.

Nach REISSERT,[1] der sich sehr ausführlich mit der Frage beschäftigt hat, welcher Punkt als der wahre Schmelzpunkt anzusehen ist, ist der des beginnenden Schmelzens als eigentlicher Schmelzpunkt anzugeben. Weil die Temperatur innerhalb der Kapillarröhre stets etwas niedriger als an ihren Wänden ist, schmelzen die an der Glaswand haftenden Teilchen etwas früher als die im Innern befindlichen Partien, und die Verflüssigung dieser ersten Anteile liegt eben der wahren Schmelztemperatur am nächsten. Es empfiehlt sich daher oft, die Kapillare nach dem Füllen der Substanz durch Aufklopfen wieder zu entleeren und nun an den jetzt noch am Glase haftenden Teilchen den Schmelzpunkt zu bestimmen.

Zu welchen Irrtümern ungenaue Schmelzpunktsbestimmungen führen können, zeigt die noch im Jahre 1895 auf derartiges hin aufgestellte Behauptung HOWES,[2] daß die Phtalsäure in zwei Modifikationen, nämlich einer bei 203° und einer bei 184° schmelzenden existiere. Er wollte danach in die Literatur eine α- und eine β-Phtalsäure einführen, indem er annahm, daß in dem einen Falle die mit den Carboxylen verbundenen Kohlenstoffatome durch einfache, in dem anderen durch doppelte Bindung vereinigt sind. Er hat zum großen Teil auf seine Schmelzpunktbestimmungen hin die früher oft diskutierte und schließlich seit langem im verneinenden Sinne entschiedene Frage über die Isomerie der 1 2- und 1 6-Benzolderivate wieder angeregt, und im entgegengesetzten Sinne entschieden zu haben geglaubt. Doch zeigten die Untersuchungen GRÄBES,[3] der die Angaben HOWES prüfte, daß von einem bestimmten Schmelzpunkt der Phtalsäure in den üblichen Apparaten überhaupt nicht die Rede sein kann.[4] Je nach der Art des Erhitzens, der Menge der Substanz und dem Durchmesser des Schmelzpunktsröhrchens kann man das Schmelzen bei jeder beliebigen, zwischen 180—200° liegenden Temperatur bewirken. In der Regel beobachtete er es bei 195°, etwas tiefer bei langsamem Erhitzen des Bades und etwas höher bei schnellem Erwärmen. Vielleicht ist aber die Bestimmung auch des Schmelzpunktes der so leicht ein Anhydrid bildenden Phtalsäure nach der neuen Methode MICHAELS, die wir zum Schluß dieses Abschnittes bringen, in zuverlässiger Weise zu ermöglichen. Dieses Beispiel zeigt gewiß deutlich, von welchem Interesse zuverlässige Schmelzpunktbestimmungen sein können und wie erfreulich die Verbesserung der Methoden hierfür ist.

Allgemeinverhalten der Substanzen beim Schmelzen.

Erfahrungsgemäß drücken Verunreinigungen den Schmelzpunkt fast stets in auffallend starkem Maße herab. Als besonders markantes Beispiel sei die Mitteilung SALKOWSKIS[5] angeführt, der zufolge ein Gemisch von 35 Teilen Hydrozimtsäure und 65 Teilen Phenylessigsäure schon bei 21° schmilzt und bei Zimmertemperatur lange flüssig bleibt, während reine Hydrozimtsäure bei 77°, reine Phenylessigsäure bei 47,5° schmilzt.

Das Gegenteil ist nur sehr selten beobachtet; so erwähnt WALLACH,[6] daß unreine Präparate von Kampferderivaten höher schmelzen als die reinen.

---

[1] *B.* 23. 2241. — [2] *Am. Ch.* 18. 390. — [3] *B.* 29. 2802. — [4] *Ann.* 238. 321.
[5] *B.* 18. 321. — [6] *B.* 25. 919.

Auch zeigen ganze Körperklassen hinsichtlich ihrer Schmelzpunkte ein bestimmtes Verhalten. So differieren Ortsisomere, die fast den gleichen Schmelzpunkt zeigen, in dem Schmelzpunkte ihrer Acetylderivate zumeist bedeutend, und der Schmelzpunkt der Hydrazone[1] wird nur bei raschem Erhitzen konstant gefunden.

Besondere Schwierigkeiten bereiten Schmelzpunktbestimmungen, wenn das Material, von dem sie bestimmt werden sollen, zur Wasserabgabe neigt. Es seien hierfür die Erfahrungen mit dem Schmelzpunkt der Kamphoronsäure angeführt. Kachler[2] gibt ihn zu 110° oder 115° an, und sagt bereits, daß er schwer zu bestimmen sei. Kissling[3] fand ihn bei 137.° Später fanden Kachler und Spitzer,[4] daß der Schmelzpunkt nicht genau zu bestimmen ist. Wird die Säure in ein enges dünnwandiges Röhrchen eingefüllt und dieses allmählich im Schwefelsäurebade erhitzt, so beginnt dieselbe zwischen 135—140° zu schmelzen, und bei erneutem Erhitzen der erstarrten Substanz schmilzt diese schon viel niedriger. Um also die Wasserabspaltung möglichst zu vermeiden, wäre bei der Schmelzpunktbestimmung nur kurze Zeit vor dem eigentlichen Schmelzen zu erhitzen. Wird das, die lufttrockene Kamphoronsäure enthaltende Röhrchen in eine bereits auf 140° erhitzte Schwefelsäure gebracht, so bleibt die Substanz im Röhrchen zunächst unverändert und kommt erst nach weiterem Erhitzen über 150°, etwa bei 158°, zum Schmelzen. Wenn die lufttrockene Substanz dagegen längere Zeit auf 100—120° erhitzt wird, so verwandelt sie sich nahezu vollständig in die Verbindung $C_9H_{12}O_5$, welche konstant bei 135—136° schmilzt. Reyher[7] fand, daß beim raschen Erhitzen, wenn das Schmelzröhrchen erst bei etwa 120° in das Ölbad getaucht wurde, die Säure bei 147° unter Wasserabspaltung zu schmelzen anfing, bei 151° war Ende des Schmelzens unter Auftreiben. Erwärmte er dagegen ganz langsam bei kleiner Flamme, so war der Beginn des Schmelzens bei 139°, deutliches Schmelzen bei 139—141°, bei 141,5° Ende des Schmelzens unter Auftreiben. Nach Hess[5] schmilzt reine Kamphoronsäure $C_9H_{14}O_6$ beim Erhitzen, wenn man die Temperatur oberhalb 100° nur langsam, d. h. pro Minute nur etwa einen Grad steigen läßt, bei 136—137°, indem sie schon vorher unter Wasserverlust, wenigstens größtenteils, in die Anhydrokamphoronsäure $C_9H_{12}O_6$ übergegangen ist. Taucht man dagegen eine mit der frischen Säure beschickte Schmelzpunktkapillare in ein auf jene Temperatur erwärmtes Bad, so vergeht ziemlich lange Zeit, ehe das Schmelzen beginnt. Bei sehr schnellem Erhitzen der Badflüssigkeit tritt das Schmelzen stets zwischen 148—150° ein. Bredt[6] hat dann gefunden, daß Kamphoronsäure nach dem Trocknen bei 100° den Schmelzpunkt 136—137° zeigt. Aus diesen angeführten Daten verschiedener Beobachter sehen wir, daß das höhere oder niedrigere Schmelzen der Kamphoronsäure vom schnellen oder langsamen Erhitzen des Bades abhängt. Außerdem variiert sie noch je nach der Weite des Schmelzröhrchens, indem in engeren Röhrchen ein früheres Schmelzen als bei weitem, wie es Reisserts Anschauungen entspricht. Die durch das Erhitzen bald mehr bald weniger begünstigte Wasserabspaltung wird wohl hauptsächlich Ursache dieses Verhaltens sein, indem dadurch statt einer einheitlichen Substanz Gemische der Säure mit ihrem Anhydrid zum

---

[1] *B.* 28. 1583. — [2] *Ann.* 159. 288. — [3] *Dissert.* Würzburg 1878.
[4] *M. Ch.* 6. 176. — [7] *Dissert.* 41. — [5] *B.* 28. 2687. — [6] *Ann.* 226. 252.

Schmelzen gebracht werden müssen. Ähnliche Erscheinungen, wie die mitgeteilten, beobachtet man auch bei weiteren Säuren der Kampferreihe[1] sowie an der Trimethylbernsteinsäure[2] usf.

Daß in manchen Fällen ganz sicher der Wassergehalt Ursache des Verhaltens beim Schmelzen ist, folgt aus der Beobachtung WOLFFENSTEINS[3] am Platindoppelsalz des salzsauren Koniins, welches mit einem Molekül Wasser $(C_8H_{17}NHCl)_2PtCl_4 + H_2O$ kristallisiert. Das wasserhaltige Salz schmilzt nämlich bei ca. 78°, wenn man es plötzlich in einen auf die betreffende Temperatur erwärmten Schmelzpunktapparat bringt. Hingegen schmilzt es erst bei 175°, wenn es in gewöhnlicher Weise langsam im Schmelzapparat erwärmt wird, da das Wasser sehr leicht weggeht. Das wasserfreie Salz zeigt bei den verschiedenen Erwärmungsarten keinen Unterschied im Schmelzpunkt.

Manche Substanzen zeigen auch sozusagen Doppelschmelzpunkte, indem der Beginn des Schmelzens und das volle Schmelzen weit auseinanderliegen. Dahin gehört z. B. das p-Azophenetol.[4] Es schmilzt konstant bei 136° zu einer trüben Flüssigkeit, die erst bei 165° klar und durchsichtig wird. Es handelt sich in solchen Fällen um die Bildung sogenannter „flüssiger Kristalle", welche zuerst von LEHMANN und SCHENK[5] näher studiert worden sind.

Das Dibenzoylaceton[6] schmilzt bereits, wenn man es in ein 85—90° warmes Bad taucht, wird dann gegen 93° wieder fest und schmilzt nun zum zweiten Male bei 101—102°.

Füllmaterial der Bäder.

Für gewöhnlich füllt man die Doppelbäder mit konzentrierter Schwefelsäure.

Wenn nun auch der Siedepunkt der Schwefelsäure erst bei 338° liegt, so ist sie wegen der eintretenden Verdampfung doch schon weit unterhalb dieses Punkts nicht mehr als Füllmaterial für die Schmelzpunktbestimmungsbäder zu gebrauchen. SCUDDER[7] hat aber im Jahre 1903 empfohlen, sich für den vorliegenden Zweck die Erfahrung zunutze zu machen, daß Bisulfat erst bei weit höherer als der angegebenen Temperatur Schwefelsäuredämpfe entläßt, und damit **Schmelzpunkte bis 360°** ebenso bequem bestimmbar gemacht, als es bis zu dieser Zeit nur weit unterhalb dieser Grenze möglich war. Für Schmelzpunkte bis zu 325° empfiehlt er die Verwendung eines 5 Minuten lang gekochten Gemisches von 7 T. Schwefelsäure vom spez. G. 1,84 und 3 T. Kaliumsulfat. Diese Mischung bleibt auch bei Zimmertemperatur durchscheinend und kann, wenn sie sich durch hineinfallenden Staub usw. färbt, durch Zugabe einer Spur Salpeter wieder entfärbt werden. Für Schmelzpunkte zwischen 325 und 360° ist ein Gemisch aus 6 T. Schwefelsäure und 4 T. Kaliumsulfat brauchbar. Oberhalb dieser Temperatur und zwar bis zu 600° ist nach ihm geschmolzenes Chlorzink das geeignetste Material. Weil es sich beim Wiedererkalten ausdehnt, ist es nach der Bestimmung aus dem benutzten Gefäße auszugießen, um dessen Sprengung zu vermeiden. Es

[1] *B.* 28. 1351. — [2] *Ann.* 292. 78. — [3] *B.* 27. 2617.
[4] *B.* 23. 1742 und 25. 3332. — [5] *B.* 26. *R.* 874, siehe auch *Ch. Z.* 1906. 440.
[6] *B.* 36. 3873. — [7] *Am. Ch.* 25. 161.

hat auch den weiteren Nachteil, daß es bald undurchsichtig wird, und seine Durchsichtigkeit sich auf einfachem Wege nicht wieder herstellen läßt.

Die Anwendung von Wasser-, Paraffin- und Metallbädern ist im vorangehenden schon erwähnt. Man kann natürlich auch Glycerin, Olivenöl und ähnliches verwenden. (Siehe auch im Abschnitt Bäder die Unterabteilung „Öl- und Metallbäder“.)

Korrigierter Schmelzpunkt.

Nach Reissert[1] soll man den Nullpunkt der für diese Bestimmungen dienenden Thermometer von Zeit zu Zeit feststellen und die entsprechende Korrektur anbringen. Man muß sie für den herausragenden Quecksilberfaden nach ihm stets ausführen, da ohne sie, infolge der sehr verschieden großen Fehler der Thermometer, Differenzen von mehreren Graden eintreten können. Ist man im Besitz der recht umfangreichen Rimbachschen Tabellen, die sich in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft[2] abgedruckt finden, so ist das Anbringen der Korrektur eine äußerst einfache Operation. Die Korrektion nach Kopp (siehe im Abschnitt Destillieren die Unterabteilung Thermometer) liefert dagegen nach Rimbach bei langen Fäden zu niedrige, bei kurzen zu hohe Werte.

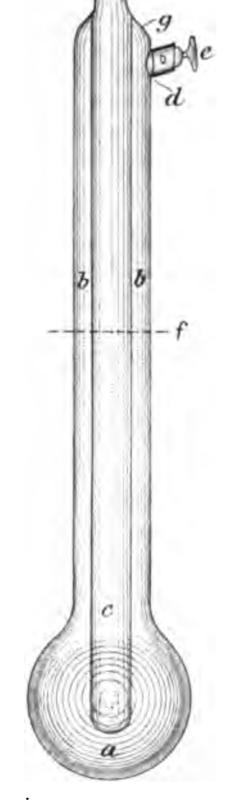


Fig. 128. Apparat nach Roth.

Zumeist wird auf derartige Korrekturen kein Wert gelegt, obgleich dieses in vielen Fällen wünschenswert wäre. Roth,[3] der vor Landsiedl einen auch ohne Anbringung von Korrekturen recht genaue Zahlen angebenden, an die vorangehend beschriebenen Doppelbäder sich anschließenden Apparat konstruiert hat, äußert sich über diese Angelegenheit folgendermaßen:

Die Angaben über den Schmelzpunkt eines Körpers beziehen sich in den chemischen Abhandlungen im allgemeinen auf den unkorrigierten Schmelzpunkt desselben. In den meisten Fällen wird die Korrektur vernachlässigt, trotzdem die Angaben durch die Korrektur sowohl für die Literatur, als auch für den praktischen Chemiker erhöhten Wert erhalten. Würde die Korrektur durchgehends eingeführt, so würden die jetzt so häufigen Differenzen zwischen den angegebenen und den gefundenen Zahlen vielfach fortfallen. Für denjenigen, welcher den Schmelzpunkt eines neuen Körpers bestimmt, mag das glatte Schmelzen desselben vielleicht Hauptzweck der Operation sein. Einem anderen jedoch, welcher den Schmelzpunkt später als Hilfsmittel zur Identifizierung des Körpers benutzen will, ist eine vollständige Übereinstimmung seines gefundenen Schmelzpunkts mit früher angegebenen höchst erwünscht, ja für ihn nötig.

[1] *B.* 23. 2241. — [2] *B.* 22. 3072. — [3] *B.* 19. 1970.

Die Differenzen in den Angaben unkorrigierter Schmelzpunkte werden wahrscheinlich noch dadurch vergrößert, daß die Bestimmungen derselben nicht einheitlich geschehen. Sie werden beinahe stets so ausgeführt, daß sich die Kugel des Thermometers bald mehr bald weniger tief in der direkt oder indirekt erhitzten Schwefelsäure, die Skala desselben aber außerhalb der Säure in einem Luftbade befindet.

Um nun Schmelzpunktbestimmungen stets unter denselben Bedingungen ausführen zu können und der jedesmaligen Korrektur derselben zu entgehen, hat ROTH obenstehenden Apparat konstruiert, bei dessen Gebrauch er direkt den korrigierten Schmelzpunkt ablesen zu können hoffte.

In einen Rundkolben *a* von 65 mm Durchmesser und 200 mm langem, 28 mm weitem Halse *b* ist ein 15 mm weites Glasrohr *c* bis 17 mm vom Boden des Rundkolbens eingelassen. Dieses Rohr ist unten geschlossen, oben bei *g* mit dem Kolbenhalse *b* verschmolzen. Bei *d* ist ein 11 mm weiter Tubus eingelassen, welcher seitlich eine runde Öffnung besitzt. In diesen Tubus paßt ein eingeschliffener, hohler Glasstöpsel *e*, an welchem sich gleichfalls eine seitliche Öffnung befindet.

Vor dem Gebrauche wird der Kolben *a* durch den Tubus mit konzentrierter farbloser Schwefelsäure bis zur Marke *f* etwa gefüllt, dann wird der Stopfen *e* so eingefügt, daß die beiden seitlichen Öffnungen von *e* und *d* korrespondieren. Wird nun die Schwefelsäure erhitzt, so steigt sie in *b* in die Höhe und so befindet sich ein in *c* eingeführtes Thermometer bis nahezu 280° in einem von heißer Schwefelsäure umschlossenen Luftbade.

Seine nächste Aufgabe bestand darin, nachzuweisen, ob in diesem Luftbade überall eine gleiche Temperatur herrschte, oder ob in verschiedener Höhe desselben Temperaturdifferenzen auftreten. Letzteres ist der Fall; doch sind die gefundenen Differenzen sehr geringe. Beim Anwärmen (60—70°) besteht eine Differenz von 8°, die sich aber durch verlangsamtes Erwärmen bis auf 3—4° herabdrücken läßt. In höherer Temperatur tritt allmählich auch bei fortschreitendem Erwärmen von selbst ein Ausgleich ein, und gegen 150° beträgt die Differenz wiederum 3—4°; ein weiterer Ausgleich der Temperaturen findet nicht mehr statt. Die Größe der Korrektur, welche diese Differenz bei einer Schmelzpunktbestimmung hervorruft, ist = 0,16°, eine Größe, die wir um so mehr vernachlässigen dürfen, als auch die jetzige Methode der Schmelzpunktkorrektion gleich große, ja größere Differenzen nicht ausschließt.

Hiernach müßten die in vorbeschriebenem Apparate abgelesenen Schmelzpunkte korrigierte sein. Und in der Tat wies er experimentell nach, daß die gefundenen Schmelzpunkte mit solchen, die in freier Schwefelsäure bestimmt und nach bekannter Formel[1] korrigiert sind, so nahe, wie es Beobachtungsfehler zulassen, übereinstimmen.

Er benutzte zu den folgenden Bestimmungen ein und dasselbe Thermometer. Bei den Bestimmungen in freier Schwefelsäure tauchte es bis —10°

[1] $0{,}000156\ a\ (t-t_0)$.
t Siedetemperatur.
t_0 Temperatur des herausragenden Fadens.
a die in Graden ausgedrückte Länge des herausragenden Fadens.
0,000156 ist die scheinbare Ausdehnung des Quecksilbers im Glas.

seiner Skala in dieselbe ein. Bei den Bestimmungen im Schmelzpunktapparat war das Thermometer bis 280° von Schwefelsäure umgeben.

		Schmelzpunkt bestimmt in		
	mittl. Temp.	H_2SO_4	Apparat	korrig.
Benzoesäure	35°	121,5°	123°	123,3°
Harnstoff	35	132	135,5—134	134,1
α-Pikolinquecksilberdoppelsalz	35	154	156,5—157	157
Pyridinquecksilberdoppelsalz	40	174,5	178	178,4
β-Dinitronaphtalin	35	168,5	172	172,2
Nikotinsäure	50	228	235	234,6

Praktisch hat sich der Apparat sehr gut bewährt. Die Schwefelsäure, welche ich vor einem Jahre einfüllte, ist heute noch ebenso farblos und nahezu von demselben spezifischen Gewicht wie damals. Vor allem ist aber hervorzuheben, daß sich in ihm die Schmelzpunktbestimmungen sehr scharf ausführen lassen, weil so leicht kein Überhitzen der Schwefelsäure eintritt, obschon zur Erreichung höherer Temperaturen mit lebhafter Flamme erhitzt werden muß. Einerseits verhindert die im Apparate befindliche verhältnismäßig große Menge Säure ein solches Überhitzen, andererseits wird durch den Druck, welchen die hohe Säule in *b* auf *a* ausübt, ein außerordentlich lebhafter Austausch zwischen den kälteren und wärmeren Säureschichten bewirkt, wodurch einem Überhitzen gleichfalls energisch entgegengearbeitet wird. Dem gegenüber hob Roth als einzigen Übelstand seines Apparats hervor, daß sich in ihm Temperaturen, die über 250° liegen, schwierig erreichen ließen, was aber seit dem von Scudder empfohlenen Zusatz von Kaliumsulfat zur Schwefelsäure fortfällt.

Betrachten wir zum Schluß die Mitteilungen über Schmelzpunktbestimmungen im Zusammenhange, so sehen wir, daß Schmelzpunktbestimmungen eigentlich nur mittels Kapillarröhrchen ausgeführt werden, daß der gefundene Punkt aber sehr von der verwendeten Methode abhängt, indem die Art und Weise ihrer Ausführung Differenzen schon je nach der Weite der verwendeten Kapillarröhrchen zuläßt. Kurzum da, wo Schmelzpunkte bequem nachkontrollierbar sein sollen, wird man diese am besten, sei es im offenen, sei es im geschlossenen Kapillarrohr, mit der im vorangehenden empfohlenen, von Reissert herrührenden Modifikation so bestimmen, daß man das gefüllte Kapillarröhrchen **wieder entleert**, und nun den Schmelzpunkt des an der Wand hängen gebliebenen Restes bestimmt, indem er so vom Durchmesser der Kapillare unabhängig wird. In der Veröffentlichung der Arbeit wird man besonders angeben, daß man den Schmelzpunkt auf diese Art bestimmt hat.

Siedepunktbestimmung kleiner Flüssigkeitsmengen.

a) Methode von Siwoloboff.

Siwoloboff[1] empfiehlt für den Zweck folgendes Verfahren, welches den Siedepunkt selbst eines Tropfens einer reinen Verbindung zu bestimmen gestattet. Er hat hierbei wohl unabsichtlich eine Idee von Schumann[2] wieder

[1] *B.* 19. 795. — [2] *Z. A.* 9. 249.

verwendet, der auf diesem Wege, nämlich durch das dauernde Austreten von Luftbläschen aus der Kapillare das Stoßen siedender Flüssigkeiten vermeiden wollte.

Man bringt die zu untersuchende Flüssigkeit in eine Glasröhre, deren Ende vorher ausgezogen und zugeschmolzen wurde. Darauf führt man in dieselbe ein Kapillarröhrchen ein, welches bei *A* zugeschmolzen ist, wodurch man in die Flüssigkeit ein kleines Bläschen Luft bringt.

Die so zubereitete Glasröhre, welche die zu untersuchende Flüssigkeit enthält, befestigt man an ein Thermometer und verfährt, wie zur Bestimmung des Schmelzpunkts (siehe dort).

Ehe der Siedepunkt der zu untersuchenden Flüssigkeit erreicht wird, entwickeln sich aus dem Kapillarröhrchen einige Luftbläschen, wie dies gewöhnlich beim Anfang des Siedens einer Flüssigkeit der Fall ist, die sich sehr rasch vermehren und zuletzt einen Faden kleiner Dampfbläschen bilden. Dies ist der Moment, in welchem das Thermometer genau den Siedepunkt der zu untersuchenden Flüssigkeit anzeigt. Die Bestimmung muß einige Male wiederholt und das Mittel genommen werden. Die Kapillare hindert den Siedeverzug der Flüssigkeit und ist für jeden Versuch zu erneuern.

Biltz,[1] der die Methode Siwoloboffs sehr empfiehlt, fand, als er den Siedepunkt einer kleinen Menge von Tetrabromäthan mit ihrer Hilfe bestimmen wollte, daß dieses sich bei Atmosphärendruck zersetzt. Es verband deshalb das Substanzgläschen mit einer Saugpumpe und einem Manometer. So gelang es ihm leicht, den Siedepunkt der wenigen Tropfen Substanz mit ausreichender Genauigkeit zu bestimmen. Er fand 144^0 bei 41 mm Druck, während er von anderer Seite für große Substanzmengen zu 139^0 angegeben war.

b) Methode von Schleiermacher.

Die Methode von Siwoloboff wird in vielen aber nicht in allen Fällen ausreichen, da ihre Resultate keine übermäßig genauen sein können. Sind jedoch solche nötig, so wird man das nicht schwierig ausführbare, wenn auch etwas umständliche Verfahren Schleiermachers benutzen.

Die Methode Schleiermachers[2] ist für bei gewöhnlicher Temperatur feste und flüssige Körper brauchbar, und gestattet die Feststellung des Siedepunkts mit mindestens gleicher Sicherheit wie die für größere Flüssigkeitsmengen üblichen Bestimmungsweisen.

Im wesentlichen gestaltet sich die Ausführung folgendermaßen. Die Substanz befindet sich im geschlossenen Schenkel eines U-Rohrs, der außerdem vollständig mit Quecksilber erfüllt ist. Der offene Schenkel bleibt bis auf seinen untersten, ebenfalls von Quecksilber erfüllten Teil leer und nimmt das Thermometer auf. Erhitzt man das U-Rohr in einem Flüssigkeitsbade, bis sich Dampf aus der Substanz entwickelt, und liest in dem Moment, wo die Quecksilberkuppen in beiden Schenkeln gleich hoch stehen, der Dampf also gerade Atmosphärendruck hat, das Thermometer ab, so erhält man die gesuchte Siedetemperatur.

Um das U-Rohr herzustellen und luftfrei mit der Substanz und Quecksilber zu füllen, zieht man ein ca. 50 cm langes Stück eines gewöhnlichen,

[1] *B.* 30. 1208. — [2] *B.* 24. 944.

6—8 mm weiten Biegerohrs, das rein und trocken sein muß, an einem Ende zu einer etwa 1—2 mm weiten Kapillare aus (selbstverständlich so, daß kein Wasserdampf in das Rohr hineingelangt [Fig. 130]).

Die Kapillare wird da, wo sie an das weitere Rohr ansetzt, zu einer haarfeinen, etwa 50 mm langen Kapillare nochmals ausgezogen und das weitere Ende bis auf ein kurzes Stück abgeschnitten. Das Rohr wird nun

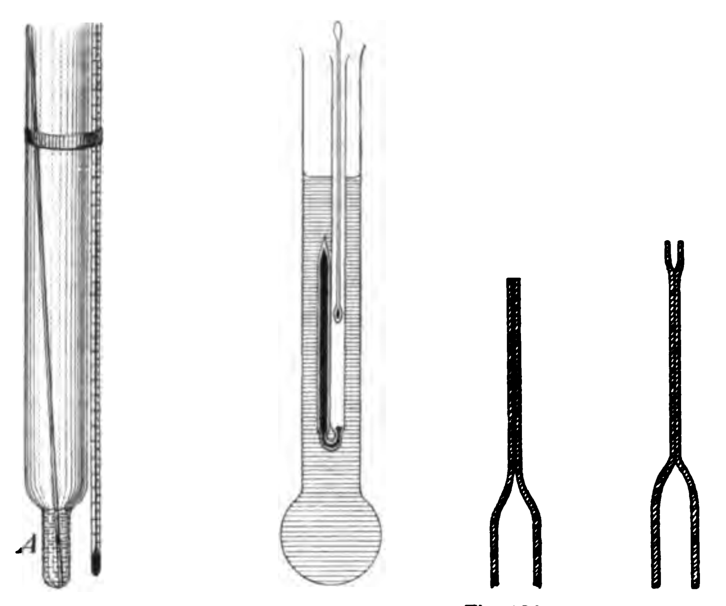


Fig. 129.
Apparat nach SIWOLOBOFF.

Fig. 130.
Apparat nebst Zubehör nach SCHLEIERMACHER.

zum U gebogen, so daß der offene Schenkel etwa doppelt so lang ist als der geschlossene, letzterer also ca. 15 cm lang wird. Hierzu läßt man an der bezeichneten Stelle das Rohr vor der Flamme auf ungefähr halbe Weite einsinken und biegt um. Die Schenkel sollen alsdann parallel stehen und sich fast berühren. Nun wird das Rohr gefüllt, indem man die Substanz in den offenen Schenkel eintropft oder eventuell als Pulver einschüttet und durch die Biegung in den geschlossenen Schenkel überführt. Hierauf läßt man in den offenen Schenkel Quecksilber einfließen (am bequemsten aus einer Hahnbürette oder Papiertrichter), bis dasselbe in beiden Schenkeln etwa 2 cm unter dem geschlossenen Ende steht. Ist die Substanz flüssig, so hat sie sich von selbst im geschlossenen Schenkel über dem Quecksilber gesammelt. Ist sie fest und teilweise an der Wand des geschlossenen Schenkels hängen geblieben, so bringt man sie leicht durch vorsichtiges Erhitzen bis zum Schmelzen nach oben. Etwa im offenen Schenkel zurückgebliebene Teile der Substanz schaden keineswegs. Nunmehr bringt man die Substanz im geschlossenen Schenkel zum schwachen Sieden und erreicht dadurch, daß Luft, die in ihr oder an der Rohrwand absorbiert ist, durch die feine Kapillare entweicht. Dann läßt man vorsichtig soviel Quecksilber zufließen, daß das obere Ende des geschlossenen Schenkels bis in die weitere Kapillare hinein mit der

flüssigen oder flüssig erhaltenen Substanz erfüllt ist, und schmilzt die feine Kapillare mit einer kleinen Stichflamme in der Mitte ab. Bei richtiger Ausführung bleibt in der kapillaren Spitze nur eine minimale Luftblase (oder Blase eines gasförmigen Zersetzungsprodukts) zurück, die auf die Genauigkeit der Bestimmung ohne allen Einfluß ist und durch Verhinderung eines Siedeverzugs im Gegenteil vorteilhaft wirkt. Endlich entleert man den offenen Schenkel bis zum Beginn der Biegung von Quecksilber, indem man das U-Rohr, den geschlossenen Schenkel nach abwärts, bis zur Horizontalen neigt. Die Verengung an der Biegung verhindert dabei das Austreten des Flüssigkeitstropfens und den Eintritt einer Luftblase in den geschlossenen Schenkel (s. Fig. 130).

Nachdem so das Rohr zum Versuch fertiggestellt ist, bringt man es in das Heizbad. Für Substanzen, die unterhalb 100° sieden, dient Wasser, für höher siedende Paraffin oder Schwefelsäure als Heizflüssigkeit. Als Gefäß kann man ein nicht zu enges Heizrohr des V. Meyerschen Dampfdichteapparats verwenden. Das U-Rohr wird darin mit seinen Schenkeln symmetrisch zur Achse und annähernd vertikal befestigt, etwa an einem darum geschlungenen Draht aufgehängt, so daß es sich mit seinem unteren Ende ca. 10 cm vom Boden des Gefäßes und mit seiner kapillaren Spitze ca. 5 cm unterhalb des Flüssigkeitsspiegels befindet. Das offene Ende ragt aus der Heizflüssigkeit heraus. In dieses wird das Thermometer eingehängt, so daß sein Reservoir in der halben Höhe des vom Dampf erfüllten, geschlossenen Rohrendes steht. Durch die Einführung des Thermometers in das offene Rohr erhält man die Temperatur des Dampfes sicherer, als wenn man dasselbe in die Heizflüssigkeit eintauchen würde, weil so der Dampf und die Luft, deren Temperatur das Thermometer anzeigt, nahe unter gleichen Heizverhältnissen stehen. Die ganze Anordnung zeigt Fig. 130.

Sobald sich eine Dampfblase gebildet hat, reguliert man die Heizung so, daß das Quecksilber im geschlossenen Schenkel möglichst langsam sinkt; in dem Augenblick, wo die Quecksilberkuppen in beiden Schenkeln die gleiche Höhe haben, gibt das Thermometer die Siedetemperatur für den herrschenden Barometerstand an. Den „normalen Siedepunkt“ unter 760 mm Druck kann man ebenso leicht bestimmen, auch wenn der augenblickliche Barometerstand nicht der normale ist. Ist derselbe z. B. 750 mm, so wartet man, bis das Quecksilber im offenen Schenkel 10 mm höher steht, als im geschlossenen, dann ist der Druck des Dampfes gerade 760 mm und seine Temperatur der normale Siedepunkt. Es genügt dabei, die Höhendifferenz nach dem Augenmaß oder nach rohen Marken (Tintenstriche, Papierstreifen), welche man am Heizgefäß anbringt, abzuschätzen, da z. B. für Wasser eine Differenz von 3 mm einer Temperaturdifferenz von nur 0,1° (14 mm = 0,5°) entspricht.[1] Genauer erhält man die Siedetemperatur, wenn man durch abwechselndes, geringes Steigern oder Erniedrigen der Temperatur der Heizflüssigkeit die Quecksilberkuppen bald in der einen und bald in der anderen Richtung bewegt und jedesmal das Thermometer abliest, sobald die richtige Einstellung erreicht ist. Man erhält dann eine Reihe wenig schwankender Zahlen, als deren Mittelwert sich die gesuchte Siedetemperatur ergibt.

[1] Auf den höchstens einige Millimeter hohen Flüssigkeitstropfen braucht bei der Beurteilung der Druckdifferenz keine Rücksicht genommen zu werden.

Wie die Dampfspannungsmethode der Destillationsmethode in bezug auf die Leichtigkeit, mit der der normale Siedepunkt bestimmt werden kann, überlegen ist, so bietet sie noch einen weiteren Vorteil hinsichtlich einer Fehlerquelle, welche wohl nicht immer berücksichtigt wird.

Wenn der Quecksilberfaden eines Thermometers zum Teil aus dem Raume, dessen (höhere) Temperatur bestimmt werden soll, herausragt, zeigt dasselbe bekanntlich zu niedrig. Der Betrag der anzubringenden Korrektion ist nicht immer mit Sicherheit anzugeben. Bei der Siedepunktsbestimmung durch Destillation liegt in der Regel (bei höheren Temperaturen) ein großer Teil des Fadens außerhalb des Destillationsgefäßes, während bei der beschriebenen Methode der Faden durchweg nahe dieselbe Temperatur wie die zu bestimmende besitzt infolge der hinreichenden Höhe des Heizgefäßes. Daß die erwähnte Korrektion unter Umständen nicht unerheblich ist, darf vielleicht durch ein Beispiel gezeigt werden. Das Anilin, welches in der weiter unten angeführten Beobachtung benutzt ist, ging im Destillationskolben bei 179,5° über. Dasselbe Thermometer ergab aus der Dampfspannung den Siedepunkt zu 181,7°. Die Differenz von 2,2° kommt allein auf Rechnung der gedachten Korrektion, die sich aus der in der Anmerkung auf S. 240 näher erläuterten Formel $0{,}000156 \,.\, a \,.\, (t - t_0)$ berechnen läßt.

Beiden Methoden gemein ist die Bedingung der Reinheit und Unveränderlichkeit der Substanz und der Richtigkeit des Thermometers. Die Dampfspannungsmethode ist natürlich beschränkt auf Substanzen, die auch bei ihrer Siedetemperatur durch Quecksilber nicht zersetzt werden. Sie ist ferner beschränkt auf Temperaturen, bei welchen sich die eigene Spannung des Quecksilberdampfes noch nicht bemerklich macht. Für sehr hohe Temperaturen könnte man das Quecksilber durch leichtflüssige Legierungen, die freilich schwieriger zu behandeln sind, ersetzen. Übrigens wurde bis zu Temperaturen von 250°[1] und selbst 300° ein Einfluß der Dampfspannung des Quecksilbers nicht beobachtet, und es scheint also der über dem Quecksilber liegende Flüssigkeitstropfen dasselbe längere Zeit am Verdampfen zu hindern.

Das geringste Quantum Substanz, welches zur Bestimmung erforderlich ist, ergibt sich aus der Bedingung, daß der Dampf gesättigt sein muß, daß also, sobald er den gegebenen Raum einnimmt, noch eine Spur der Substanz in flüssiger Form vorhanden ist. Ist v das Volumen des Dampfraums in Kubikzentimetern, d die Dampfdichte der Substanz, l das spezifische Gewicht der Luft bei der Siedetemperatur (rund 0,0012), so ist die erforderliche Menge mindestens $v \,.\, d \,.\, l$. Bei den oben angeführten Dimensionen des Rohrs ist der Dampfraum mindestens 2 ccm. Für Wasser wären also beispielsweise 2 mg erforderlich. Da ein Überschuß nichts schadet, so empfiehlt es sich, stets etwas mehr als die eben erforderliche Menge zu nehmen, es kommen dann zufällige Verunreinigungen weniger in Betracht.

Bei der folgenden Zusammenstellung einiger Beobachtungen an Substanzen, die leicht rein zu erhalten waren, sei zuvor erwähnt, daß das Quecksilber nur durch Papiertrichter filtriert, sonst weder besonders gereinigt noch getrocknet war.

[1] Der Siedepunkt einer kleinen Quantität Diphenyl wurde aus der Spannung zu 251° bestimmt, also in genügender Übereinstimmung mit den zwischen 250 und 251° liegenden Angaben verschiedener Beobachter.

Die Glasröhren waren nur durch trockenes Auswischen mit Baumwolle gereinigt. Die Temperaturen bis 110° sind mit einem korrigierten Thermometer bestimmt, die höheren mit einem unkorrigierten. Letztere machen also keinen Anspruch auf absolute Genauigkeit, doch sind die Siedepunkte aus der Destillation und aus der Dampfspannung unter sich genau vergleichbar, da beide mit demselben Thermometer bestimmt sind. Die am Destillationspunkt angebrachte Korrektion wegen des herausragenden Fadens ist stets in Klammern beigesetzt. Von den Einzelbeobachtungen der Siedepunkte aus der Dampfspannung entsprechen die in der oberen Reihe angeführten steigender Temperatur, die der unteren Reihe sinkender Temperatur des Heizbades. Als Heizflüssigkeit wurden Wasser und Paraffin benutzt, nur für das Wasser selbst Kochsalzlösung, da im Paraffinbade wegen der hohen Verdampfungswärme des Wassers im Vergleich zur spezifischen Wärme des Paraffins die Ablesungen stärker schwankten.

Die Vergleichung der nach beiden Methoden erhaltenen Zahlen dürfte die Zuverlässigkeit der Dampfspannungsmethode zur Genüge dartun.

I. Schwefelkohlenstoff, durch mehrmalige Destillation über Wachs und Quecksilber gereinigt. Destillationspunkt: **46,8°**.
Nach der Dampfspannung: 46,7° 46,4° 46,8°
47,1° 47,1° 46,9° } Mittel: **46,8°**.

II. Wasser.
Dampfspannung: 99,8° 100,1°
100,2° 100,0° } Mittel: **100,0°**.

III. Toluol, „chemisch rein". Destillationspunkt angegeben zu **110,0°**.
Dampfspannung: 110,3° 110,6° 110,2°
109,9° 110,4° } Mittel: **110,3°**.

IV. Amylalkohol, zweimal destilliert.
Destillationspunkt: **130,1°** (+ 0,7°).
Dampfspannung: 130,3° 130,2° 129,9° 130,0°
130,2° — 130,3° } Mittel: **130,2°**.

V. Anilin, zweimal destilliert.
Destillationspunkt: **181,7°** (+ 2,2°).
Dampfspannung: 181,7° 181,8° 181,6°
181,5° 181,9° 181,6° } Mittel: **181,7°**.

VI. Naphtalin, zweimal destilliert.
Destillationspunkt: **214,6°** (+ 3,6°).
Dampfspannung: 215,0° 214,7° 214,6°
215,5° 214,9° 214,9° } Mittel: **214,9°**.

Auch von anderen, so von MAIN[1] und von HASSELT[2] sind Apparate für diesen Zweck angegeben worden.

Sublimieren.

Einfachste Formen des Sublimierens.
Sublimieren unter Durchleiten eines Gasstroms.
Sublimieren in Apparaten mit Wasserkühlung.
Sublimieren im Vakuum.

„Die Sublimation organischer Verbindungen ist eine Operation, die zur Reinigung derselben nicht selten in Anwendung gezogen werden muß. In solchen Fällen hat man gewöhnlich gerade keinen Überfluß an Material, und

[1] *Ch. N.* 35. 59. — [2] *Z. A.* 18. 251.

der Verlustquellen sind schon bei der Reinigung organischer Körper durch Umkristallisieren, Entfärben usw. so viele, daß es für die Möglichkeit eines genaueren Studiums solcher Körper von größter Wichtigkeit erscheint, diese Verluste auf ein Minimum zu reduzieren. Die zur Sublimation angewandten Apparate entsprechen aber gewöhnlich diesem Postulate durchaus nicht, und die vielen Übelstände derselben sind den Chemikern bekannt genug." So sprach sich GORUP-BESANEZ[1] im Jahre 1855 über Sublimationen im Laboratorium aus. Von den zahlreichen Methoden, die seit jener Zeit neu aufgekommen sind, scheinen mir die für den luftverdünnten Raum berechneten die besten zu sein. Ihren glänzenden Abschluß haben sie erst durch die Sublimation beim Vakuum des Kathodenlichts erhalten, denn in diesem sind selbst Alkaloide wie Chinin und Morphium unzersetzt sublimierbar, was beim weiteren Studium dieser komplizierten Naturprodukte und ihnen nahestehender Abbauprodukte von größtem Interesse werden kann.

Weiter seien hier die Anschauungen RIIBERS[2] aus dem Jahre 1900 über das Sublimieren mitgeteilt. Es gibt kaum eine Methode der Reindarstellung chemischer Substanzen, sagt er, die in ihrem Prinzip so elegant wäre, wie die Sublimation. Ohne Verwendung eines Lösungsmittels und daher ohne Verlust erhält man den gewünschten Stoff trocken und kristallisiert, sowie von unsublimierbaren Substanzen getrennt. Von großem Werte wird sie namentlich da, wo die übergroße Schwerlöslichkeit der Substanzen oder ihr über der Zersetzungstemperatur liegender Siedepunkt andere Methoden fast ausschließen wie beim Indigo, den höheren Oxyanthrachinonen usw. Aber die Sublimation entspricht in der Praxis nur sehr selten dem eben geschilderten Ideal, da sie oft von tiefgehender Zerstörung der Substanz begleitet und dann nur unter großen Verlusten ausführbar ist. Auch er erklärt das Sublimieren im Vakuum für das beste Verfahren, wobei er seinen Apparat (siehe weiterhin) so einfach wie möglich gestaltet hat.

Einfachste Formen des Sublimierens.

Die einfachste Einrichtung für das Sublimieren bilden zwei mit dem Rande aufeinandergelegte Uhrgläser. Von KOLBE rührt der Vorschlag her, dieses Sublimieren zwischen Uhrgläsern speziell in folgender Art auszuführen: Sie werden aufeinander abgeschliffen, ein passend geschnittenes Stück Filtrierpapier wird dazwischengelegt und das Ganze durch die von ihm angegebene, aus zwei Messingstreifen bestehende Klammer zusammengehalten. Weiter empfiehlt GORUP-BESANEZ, sie auf einem Luftbade (Fig. 131) zu erhitzen, dessen Temperatur ein Thermometer anzeigt. Die Dämpfe der sublimierenden Substanz werden durch die Papierscheidewand gewissermaßen filtriert und verdichten sich an der Innenwand des oberen möglichst stark gewölbten Uhrglases gewöhnlich in prachtvollen Kristallen. Um das Zuheißwerden des oberen Uhrglases zu verhindern, bedeckt man dasselbe zweckmäßig mit einem gestrickten kleinen Kühlnetz und läßt auf selbiges mit der nötigen Vorsicht tropfenweise Äther fließen.

---

[1] *Ann.* 93. 265. — [2] *B.* 33. 1655.

Die Papierscheidewand verhindert auch ein Zurückfallen des Sublimats in den unteren, den Sublimationsrückstand enthaltenden Raum.



Fig. 131. Sublimieren nach KOLBE unter Verwendung eines Luftbades.

Nach SCHÜTZENBERGER sublimiert man so, daß man die trockene Substanz (höchstens 1 g) in einen breiten, 5—6 cm hohen Porzellantiegel bringt, welchen man mit einem runden Stück Filtrierpapier und dann mit seinem Deckel bedeckt. Der Tiegel wird auf dem Sandbade erhitzt. Auch FISCHER[1] bediente sich mit Erfolg dieses Verfahrens.

Auch breitet man wohl, wenn man nicht anders zum Ziele kommen kann, die Substanz auf dem Boden eines ERLENMEYERschen Kölbchens gleichmäßig aus, verschließt es lose und taucht es etwa 1 cm tief in ein mit Thermometer versehenes Schwefelsäurebad. Bemerkt man keine Zunahme des Sublimats mehr, so nimmt man das Kölbchen wieder aus dem Bade und sprengt, wenn es sich um ein zur Analyse bestimmtes Präparat handelt, zur Trennung des Sublimats vom Rückstand nötigenfalls den Boden ab.

TOLLENS[2] sublimierte je 1 g Trimethylenoxyd so, daß er es in eine Einschlußröhre gab und die Röhre mittels Asbest so in die eiserne Röhre eines Erhitzungsapparats packte, daß der Inhalt (das Trimethylenoxyd) sich innerhalb, das leere Stück dagegen sich außerhalb befand, worauf er auf 180—185° erhitzte.

Als Beispiel für die Sublimierbarkeit einzelner Salze mit organischer Base sei erwähnt, daß nach DECKER[3] sich das salzsaure Salz des *n*-Methyl-α-Pyridons bereits auf dem Wasserbade sublimieren läßt.

Sublimieren unter Durchleiten eines Gasstroms.

Größere Mengen Substanz sublimiert man aus einer Retorte. Schon LIEBIG[4] schlug vor, um das Sublimat der Gefahr einer weiteren Zersetzung durch zu hohe Temperatur zu entziehen, sowie zur Erleichterung des Sublimierens überhaupt, einen indifferenten Gasstrom durch dieselbe zu leiten, und verbessert dies die Ausbeute in der Tat sehr bedeutend. So erhielt er, unter Anwendung eines Kohlensäurestroms, über 80 °/₀ der theoretisch möglichen Menge an Pyrogallussäure aus der Gallussäure, indem er ein Gemenge von 1 T. Gallussäure mit 2 T. gröblich gepulvertem Bimsstein in die Retorte gab. Bis dahin war sie in weit schlechterer Ausbeute nach dem viel früher von BRACONNOT[5] angegebenen Verfahren durch trockene Destillation aus der Gallussäure dargestellt worden.

BAEYER[6] empfiehlt für schwer zu verflüchtigende Körper folgende Me-

[1] *B.* 22. 357. — [2] *B.* 15. 1830. — [3] *J. pr. Ch.* 155. 29. — [4] *Ann.* 101. 49.
[5] *Ann.* 1. 26. — [6] *Ann.* 202. 164.

thode: Der Boden eines kleinen weiten Becherglases wird mit der Substanz bedeckt. Dann wird ein mit niedrigen Füßen versehener Glasdreifuß eingesetzt, auf dem eine die Wände berührende Papierscheibe ruht. Am oberen Rande des Glases befindet sich eine gleiche, mit einem Trichter bedeckte Scheibe. Durch den Trichterhals wird eine Glasröhre durch die Filterscheiben hindurch bis fast zum Boden des Gefäßes geführt. Auf dem Sandbade wird hierauf das Becherglas stark und rasch erhitzt, und während des Erhitzens ein starker Kohlensäurestrom durch die Röhre geleitet. Nach beendigter Operation findet man das Sublimat zwischen der ersten und zweiten Papierscheibe und im Innern der Trichterwandung.

Sublimieren in Apparaten mit Wasserkühlung.

Sublimationsapparate mit Wasserkühlung sind von Brühl, Landolt, Hertkorn und anderen beschrieben worden.

Brühls[1] Apparat, der namentlich für leicht schmelzbare Sublimate geeignet ist, besteht aus einem Dreifuß, auf welchem eine flache Dose ruht. Diese hat in der Mitte einen zur Aufnahme eines Metalltiegels bestimmten Ausschnitt von der Gestalt eines abgestumpften Kegels, dessen Basis nach unten gerichtet ist, und an der Peripherie zwei gegenüberliegende angelötete Schlauchspitzen, vermittelst welcher kaltes Wasser durch das Kästchen geleitet wird. Dieses Kühlgefäß bedeckt eine mit abgeschliffenem Rande versehene Glasschale. Der Tiegel hat zweckmäßig eine längliche Form und sei aus gut leitendem Metall: Kupfer, Platin. Um die Berührung des Sublimats mit Metall zu vermeiden, wird die Dose mit einer in der Mitte passend gelochten Glasplatte bedeckt (im Originale nicht angegeben). Wählt man die Glasschale ziemlich hoch, so kondensiert sich nur wenig an derselben, und fast das ganze Sublimat setzt sich auf den gekühlten Boden.

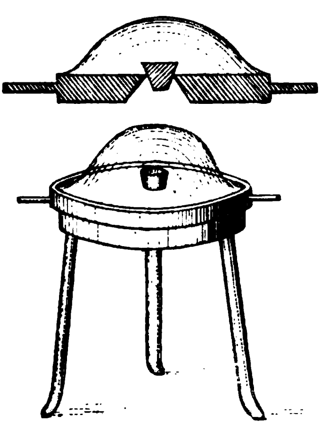


Fig. 132. Sublimierapparat nach Brühl.

Der Apparat ist auch für fraktionierte Sublimationen brauchbar.

Landolts[2] Sublimiervorrichtung besteht aus einer ca. 150 mm langen und 18 mm weiten, unten geschlossenen Röhre aus dünnem Platinblech, welche oben einen von zwei Glasröhren durchsetzten Stopfen trägt. Durch die längere, tief hineinragende wird kaltes Wasser ein- und durch die andere ausfließen gelassen. Beim Eintauchen des Apparats in einen weithalsigen Kolben, in welchem die zu sublimierende Substanz erhitzt wird, setzt sich diese an das Platinrohr an und kann nach dem Herausziehen mit Leichtigkeit von der Oberfläche abgelöst werden.

Bei der Sublimation schwer flüchtiger Körper, welche in einem Platin- oder Porzellantiegel erhitzt werden, ist es nötig, den herausragenden Teil der

[1] *B.* 22. 248. — [2] *B.* 18. 57.

Röhre durch einen Schirm von Blech oder Asbestpappe vor den aufsteigenden Flammengasen zu schützen, da sich sonst beträchtliche Mengen Wasser an ihm kondensieren.

Ein Ersatz der Platinröhre durch ein gläsernes Reagenzrohr hat sich nicht bewährt.

HERTKORNS[1] Apparat, der in gewisser Beziehung dem LANDOLTschen ähnelt, ist für größere Mengen als dieser bestimmt, und vermeidet das kostspielige Platin. Er ist nach ihm auch sehr verwendbar zum Sublimieren größerer Jodmengen, wie man sie beim Aufarbeiten von Jodrückständen erhält.

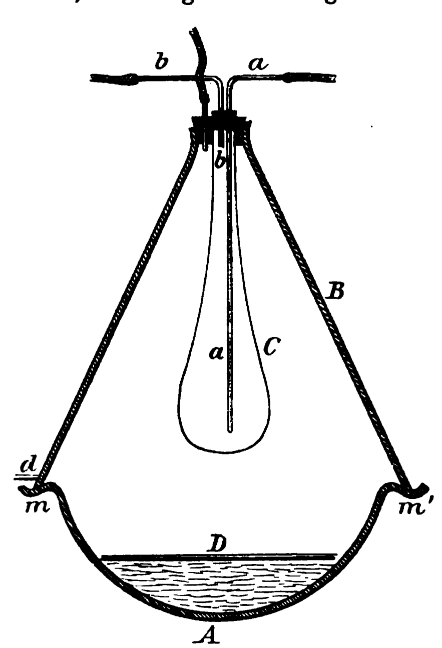


Fig. 133. Sublimierapparat nach HERTKORN.

In die Rinne *mm*, der flachen Schale *A* aus emailliertem Eisenblech ist ein Trichter *B* aus demselben Material aufgesetzt mit weiter Öffnung am zylinderförmigen Teile, welcher das Kühlgefäß *C* trägt. Das letztere ist mittels eines doppelt durchbohrten Kautschukstopfens an dem konischen Teile des Trichters befestigt, und führen in dasselbe eine Wasserzu- (*a*) und Abflußröhre (*b*). In die zweite Bohrung des paraffinierten Stopfens ist die verschließbare Abzugsröhre *c* eingeschoben.

Behufs Dichtung von Trichter und Schale gießt man in die Rinne Quecksilber, geschmolzenes Paraffin oder Gips, je nach der Art des zu sublimierenden Stoffs. Diese Rinne nimmt zugleich die flüssigen Anteile des letzteren auf, und tropfen dieselben durch die Röhre *d* ab. Es kann hierdurch mit der Sublimation eine partielle Destillation verbunden werden, was bei wasserhaltigen Substanzen oder bei Substanzgemischen von Vorteil sein kann.

Damit das Sublimat bei einer Erschütterung des Trichters nicht wieder in die Schale zurückfallen kann, ist die zu sublimierende Substanz mit der am Rande ausgezackten Porzellanplatte *D* bedeckt.

Sublimieren im luftverdünnten Raume.

Das Sublimieren im luftverdünnten Raume ist zuerst von SOMMARUGA[2] versucht worden. Nach vergeblichem Bemühen Indigo auf eine der damals üblichen bekannten Arten ohne jede Zersetzung durch Sublimieren zu reinigen, brachte er ihn in Ballons von 70—80 ccm Inhalt und evakuierte diese bis auf 30—40 mm Druck. Nunmehr konnte er, bei direkter Erwärmung des

---

[1] *Ch.-Z.* 1892. 795. — [2] *A.* 195. 305.

Ballons mit der Gasflamme im Verlauf einer Stunde jede gewünschte Quantität seines Sublimats sammeln.

Ebenso gelang es BOURGEOIS,[1] Harnstoff aus einem auf 120—130° erhitzten Bade in der Luftleere mit Leichtigkeit zu sublimieren; Schwefelharnstoff ging bei dieser Behandlung in Ammoniumsulfocyanat über.

VOLHARD[2] brachte rohe Brenzschleimsäure zwischen Asbestpfropfen in ein Glasrohr, welches in einem Luftbade erhitzt wurde. Das eine Ende des Rohrs stand mit einer Vorlage und der Wasserluftpumpe in Verbindung, während das andere ein mit Quetschhahn versehenes Röhrchen trug, durch welches trockene Luft eintrat. Unter 50—60 mm Druck sublimierte die Säure leicht bei 130—140° in langen weißen Nadeln.

Auch Verfasser glaubt, daß man, wenn es sich um das Sublimieren nicht zu großer Substanzmengen im luftverdünnten Raume handelt, am bequemsten so verfahren wird, daß man sie in einem offenen Röhrchen in ein Einschlußrohr bringt, dieses alsdann möglichst evakuiert und zuschmilzt. Darauf erhitzt man das Rohr in wagerechter Lage in einem Trockenschrank oder Metallbad usw., wobei ein Teil des Rohrs sich frei in der Luft befinden muß, in dem sich das Sublimat sammelt.

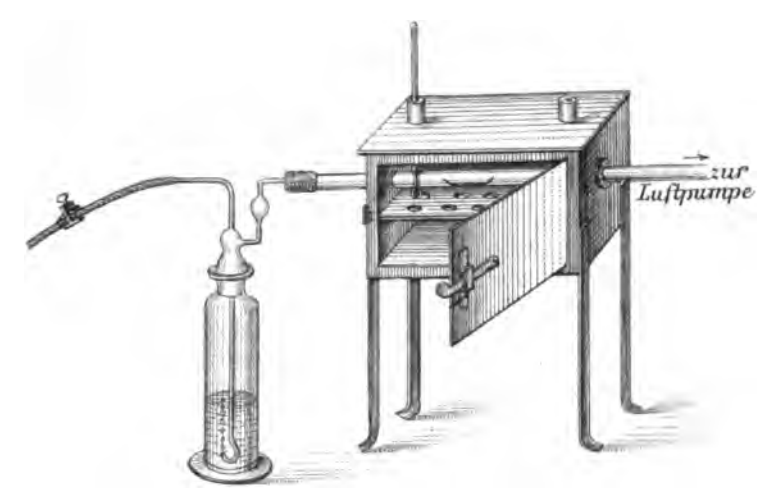


Fig. 134. Sublimieren im luftverdünnten Raume nach LASSAR-COHN.

Auch unter Benutzung der vom Verfasser zuerst für das Trocknen von Substanzen, die für die Elementaranalyse (siehe im Abschnitt Analyse) bestimmt sind, empfohlenen Einrichtung lassen sich Vakuumsublimationen sehr bequem in beliebigen Gasen ausführen. Man bringt dazu das Rohmaterial in einem Platinschiffchen, mit dessen Hilfe man die hinterbleibenden Verunreinigungen später bequem entfernen kann, in das durch den Trockenschrank geführte Glasrohr (siehe Fig. 134.). Durch dasselbe saugt man einen beliebigen Gasstrom bei sehr starker Luftverdünnung, deren Einstellung der Quetschhahn ermöglicht. Die Länge der Glasröhre kann man so wählen, daß schon die Luftkühlung jenseits des Trockenschranks zum nötigen Nieder-

---

[1] *B. Par.* 3. 7. 46. — [2] *A.* 261. 380.

schlagen des Sublimats genügt. Nur in Ausnahmefällen wird man sie mit einem nassen Tuch umwickeln.

Zur Herstellung des Vakuums verlangt auch die bereits erwähnte Methode von RIIBER[1] nur eine gewöhnliche Wasserstrahlpumpe und zum Erhitzen dient ihm das LOTHAR MEYERsche Luftbad (siehe im Abschnitt Bäder) oder auch mit gleichfalls sehr gutem Erfolg eine eiserne Doppelschale, die oben mit einer Asbestplatte bedeckt ist, durch welche der Sublimierapparat und ein Thermometer geführt werden. Der Sublimierapparat (Fig. 135) besteht aus einem vertikalen Glaszylinder A, welcher oben durch das Rohr B mit einer Luftpumpe in Verbindung steht, und unten mittels eines angeschliffenen gläsernen Näpfchens C verschlossen werden kann. Behufs Sublimation füllt man die Substanz in das Näpfchen, legt eine Asbestplatte D in den unteren Teil des Zylinders A lose ein, verschließt ihn mittels des Näpfchens, bringt das Ganze ins Luftbad und evakuiert. Steigert man nun allmählich die Hitze, so entwickeln sich bei einer bestimmten Temperatur Dämpfe, die in dem kälteren Zylinder A sich zu Kristallen verdichten.

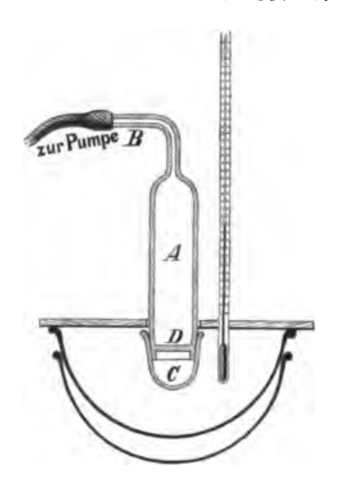


Fig. 135. Sublimierapparat nach RIIBER.

Sein Kunstgriff, den Schliff des Näpfchens an den Zylinder nicht ganz dicht zu machen, befördert das Sublimieren bedeutend, indem so ein wenig **heißer**, stark verdünnter Luft dauernd über die Substanz gesaugt wird.

Dieser Sublimierapparat hat sich z. B. sehr gut bei der Sublimation von Indigo, Monobrom- und Dibromchinizarin usw. bewährt. Auch kann man mit ihm die Trennung zweier Substanzen erreichen, indem man die Temperatur so wählt, daß bereits die eine, dagegen noch nicht die andere sublimiert, was sich in dem Glasapparat sehr gut beobachten läßt. Ferner läßt sich die Sublimationstemperatur gut bestimmen. (Bei geeigneter Anordnung kann man nicht allein die Farbe der Dämpfe, sondern auch spektroskopisch deren Absorption untersuchen.) Auch kann man durch Wägen des ganzen Apparats und des unteren Näpfchens vor und nach der Sublimation die sublimierte Menge bestimmen.

Der von RIIBER am meisten benutzte Sublimierapparat hat einen inneren Durchmesser von 25 mm, wiegt ca. 80 g und genügt für 1—4 g Substanz; mit einem größeren Apparat von ca. 60 mm Weite wurden 13 g Indigo in 3 Stunden sublimiert.

Sublimieren beim Vakuum des Kathodenlichts.

KRAFFT[2] benutzt für dieses von ihm ausgebildete Verfahren den gleichen Apparat, den wir für seine Destillation bei diesem Vakuum bereits kennen. Während aber bei Destillationen die Thermometerkugel stets frei bleibt, be-

[1] *B.* 33. 1656. — [2] *B.* 29. 2240.

deckt sie sich hier leicht mit dem Sublimat, was das Erkennen der Sublimationstemperatur schwieriger macht, doch gelingt auch dieses bei einiger Übung. Im allgemeinen verzichtet man ja überhaupt auf die Bestimmung dieser Temperatur, so daß das überhaupt nicht sehr in Frage kommt. Aber man tut gut daran, zwischen dem Siedeapparat nebst Vorlage und der Quecksilberluftpumpe ein Absorptionsgefäß einzuschalten. Ist nämlich eine Substanz nicht ganz rein und trocken, so ist es sonst immer schwierig und oft unmöglich, daß große Vakuum des Kathodenlichts zu erreichen.

Anthracen, dessen Siedepunkt bei 760 mm Druck 351° ist, sublimiert bei 103—104°. Alizarin sublimiert bei 153°. Chrysen, vom Sdp. 448° bei 760 mm, bei 169°.

Kamphersäure verflüchtigt sich ohne jede Wasserabspaltung bei 163 bis 164° und zeigt nach wie vor den richtigen Schmelzpunkt.

Koffeïn sublimierte rasch und scharf bei 116° (Temperatur des Bades mit WOODscher Legierung 170—200°) das minder flüchtige Theobromin verdampfte dagegen erst bei 156° rapide. Antipyrin läßt sich im Vakuum des Kathodenlichts bequem destillieren, denn es siedet hier bei 141—142°. Das gewiß kompliziert zusammengesetzte Kodeïn kocht bei 179°.

Namentlich langsame Sublimation, die oft schon bei tiefer Temperatur beginnt, wird in Fällen, wo normale rapide Verdampfung wegen Zersetzlichkeit der reinen oder unreinen Substanz nicht mehr eintreten kann, häufig von Wert sein. So sublimiert käufliches Chinin äußerst leicht schon bei einer Badtemperatur von 170—180°. Erhitzt man die WOODsche Legierung aber rasch höher, dann schmilzt das Chinin und kommt bei ca. 210° ins Sieden, worauf alsbald Zersetzungserscheinungen und Verschlechterung des Drucks eintreten. Morphium sublimierte flott zwischen 191—193° (Temperatur des Bades 275—280°), jedoch war die feste, harte Sublimationskruste etwa gelblich gefärbt.

Indigo sublimiert nur, wenn er ganz rein war, beim Vakuum des Kathodenlichts zwischen 156—158°.

Vielleicht übernehmen die Laboratorien, welche feinere Präparate für den Verkauf herstellen, auch Versuche über die Sublimierbarkeit von ihnen zugeschickten Substanzen beim Vakuum des Kathodenlichts. Denn für einen einzelnen Fall, dessen Erfolg nicht vorauszusehen, in welchem dieses aber die beste Reinigungsmethode wäre, sich die für diese Art der Sublimation nötigen Einrichtungen anschaffen und auf sie einüben zu sollen, würde bei der Möglichkeit der Nichtbrauchbarkeit der Methode für den beabsichtigten Zweck doch einen großen Verlust an Zeit und Mühe bedeuten. Dagegen kann sie im Fall ihrer Brauchbarkeit vielleicht monatelange Arbeit ersparen oder die Fortführung bisher gescheiterter Arbeiten ermöglichen.

Im Vorhergehenden finden sich Angaben über das Sublimieren von:

Siedeverzug und Überschäumen von Flüssigkeiten nebst ihrer Verhinderung.

Viele Flüssigkeiten haben die Eigenschaft, in Glas- oder Porzellangefäßen während des Siedens teils andauernd, teils von Zeit zu Zeit zu „stoßen", plötzlich stark aufzuspritzen. Ursache ist ein Siedeverzug, indem statt gleichmäßiger Dampfbildung bei gleichbleibender Wärmezufuhr, infolge der schlechten Wärmeleitungsfähigkeit des Materials, nur von Zeit zu Zeit eine mit Stoßen und Detonationen verbundene Ablösung größerer Dampfblasen erfolgt.

Eine schwache Gasentwicklung in den Flüssigkeiten pflegt, wie wir das von der Destillation im luftverdünnten Raume her wissen, das Stoßen zu beseitigen, und so ist auch außerhalb des Vakuums das Durchleiten von Luft oder sonst einem Gase durch eine beim Sieden stoßende Flüssigkeit ein tadelloses Mittel gegen den Siedeverzug. Scheiden Lösungen während des Siedens feste Substanzen aus, welche durch ihr Ablagern am Boden das Stoßen veranlassen, so leistet ein kräftiger, die Ablagerung verhindernder Gasstrom, der während des Kochens durchgeleitet wird, ebenfalls vortreffliche Dienste. Die Gasentwicklung kann man aber auch manchmal ohne mechanische Hilfsmittel auf chemischem Wege erreichen, so empfiehlt Müller[1] in die zu destillierende Flüssigkeit etwas Natriumamalgam oder auch Natriumzinn zu bringen. Methylalkohol z. B., der zu den wegen ihres starken Stoßens am schwierigsten zu destillierenden Flüssigkeiten gehört, geht ohne jede Unbequemlichkeit über, wenn man zu 400 ccm von ihm 0,6 g Natriumzinn setzt.

In genügend stark alkalische Flüssigkeiten gibt Verfasser Zinkstaub (siehe bei der Kjeldahlschen Stickstoffbestimmung im Abschnitt Analyse). Sie sieden darauf tadellos, indem auch hier die spurenweise Wasserstoffentwicklung den günstigen Einfluß ausübt.

Doch wird man im großen ganzen nicht allzu oft in der Lage sein, chemisch wirkende Stoffe anwenden zu können. Die gelegentlich ausschlaggebende Wichtigkeit der Aufhebung des Siedeverzuges ersehen wir am besten daraus, daß Raoult, der Entdecker der Gefriermethode, der sich in der weiteren Verfolgung seiner Ideen schon vor Beckmann (siehe S. 212) damit beschäftigte, auch die Siedemethode praktisch brauchbar zu machen, hinsichtlich der Molekulargewichtsbestimmungen in siedenden Lösungen nur deshalb nicht zum Ziele kam, weil er den Siedeverzug während des Prozesses nicht ganz auszuschließen wußte, und daher keine zuverlässigen Thermometerablesungen erzielen konnte. Man sieht, von welcher Bedeutung solche scheinbar ganz nebensächlichen Erscheinungen sein können, während man die Beseitigung der gerade in diesem Falle von ihnen veranlaßten Störungen, nachdem Beckmann sie mittels Granaten und Platintetraëder[2] bekannt gemacht hat, für etwas ganz Einfaches, kaum besonders Erwähnenswertes zu halten geneigt ist.

Faraday[3] empfiehlt schon in die Siedeflüssigkeit zur Siedeverzugs-

[1] *Z. A.* 9. 248. — [2] *Z. P.* 21. 248.
[3] *Chemische Manipulationen.* Deutsche Ausgabe. Weimar 1828, 248.

verhinderung Platin-, Silber- oder Kupferdraht zu geben. Nach KELBE[1] ist ein Stückchen mit Platindraht beschwerter Bimsstein ein fast unfehlbares Mittel dagegen. Von ganz vorzüglicher Wirkung hat Verfasser stets Stückchen unglasierten, gebrannten Tons, wie sie beim Zerschlagen der unglasierten Porzellanteller abfallen, gefunden. Man nehme nur wenige ganz kleine Stückchen. Sie wirken in Lösungen aller Art. Andere empfehlen Talk, Asbest,[2] Glasperlen, Kapillarröhrchen. Auch bewähren sich lange Holzstäbchen, die bis in den Hals des Kolbens ragen, so daß sie in ihm stehen, indem sie das Stoßen und Schäumen gleichzeitig verhindern, weil sie das Bilden großer Blasen am Boden und an der Oberfläche unmöglich machen.

Das heftige Stoßen beim Kochen von Flüssigkeiten am Rückflußkühler selbst mit hohem Gehalt an Ätznatron, die doch stets besonders stark zum Schäumen neigen, soll sich nach THIELE, dessen Angaben doch sicher stets zuverlässig sind, durch Einbetten des Kolbens in Eisenfeile[3] vermeiden lassen. Hier bewirkt also deren bessere Leitungsfähigkeit für Wärme in genügender Weise die gleichmäßige Verteilung der Wärme auf die zu erhitzende Kolbenfläche.

Mit am vollkommensten hat jedenfalls BECKMANN,[4] abgesehen von den schon mitgeteilten Zusätzen, dadurch den ungünstigen Einfluß des schlechtleitenden gläsernen Kolbenmaterials beseitigt, daß er in die Kolbenwand die Wärme besser zuleitende Stellen anbringt, von denen aus durch Bildung kleinerer Dampfblasen das Sieden eingeleitet und unterhalten wird. Wenn man in Kolben oder Retorten an einer oder mehreren Stellen Warzen von besser leitendem sogenanntem Schmelzglas einschmilzt, ist das schon von vorzüglicher Wirkung.[5] Der Zweck wird aber noch vollkommener erreicht, wenn man durch die Heizfläche mit Hilfe von Schmelzglas entsprechend dicke Stücke Metalldraht, z. B. von Platin, platiniertem Eisen, hindurchführt. In so hergerichteten Gefäßen kann Schwefelsäure ohne Gefahr destilliert, sowie die Oxydation mit Permanganat in alkalischer Lösung ohne jedes Stoßen ausgeführt werden. Auch Destillationen im Vakuum bieten nicht die sonstigen Unannehmlichkeiten und Gefahren. Doch sind leider solche Kolben teuer und nicht lange haltbar, weil in der Nähe des Schmelzglases sich bald Sprünge zeigen. Sie werden daher immer nur in Ausnahmefällen Anwendung finden können.

In ganz anderer Weise, nämlich durch Einwirkung auf die Oberfläche, verhindert KUNZ[6] das Stoßen und Überschäumen wässeriger Flüssigkeiten bei Destillationen und zwar mit Hilfe von ein wenig Paraffin, welches so zur Verwendung kommt, daß ein der Flüssigkeit aufschwimmender, peripherischer und der Kolbenwandung anliegender Paraffingürtel von 1—2 cm Breite entsteht, in dessen Zentrum die Flüssigkeit ruhig und ohne jedes Schäumen siedet.

Zufolge eines Patentes[7] soll das Übersteigen schäumender Zuckersäfte beim Einkochen statt durch einfachen Fettzusatz noch besser durch ein Gemisch von Pflanzenfetten mit Schwefelsäure, wie es beim Durchrühren dieser Substanzen erhalten wird, vermieden werden.

---

[1] *B.* 13. 1401. — [2] *A. Pth.* 7. 57. — [3] *Ann.* 270. 32. — [4] *D. R. P.* 53217.
[5] *B.* 27. 964. — [6] *Ar.* 1887. 632. — [7] *D. R. P.* 300.

Weit weniger bekannt, als es verdient, ist auch, daß der Schaum auf **kalten** Flüssigkeiten, sei es, daß er von einer Kohlensäureentwicklung, sei es, daß er vom Schütteln stark alkalischer Flüssigkeit herrührt, beim Hinaufgießen von ein wenig Äther sofort zusammenfällt.

Trocknen fester Körper und Entwässern von Flüssigkeiten nebst Trocknen von Gasen und Entfernen einzelner Gase aus Gasgemischen.

Trocknen fester Körper bei höherer Temperatur.
Exsikkatoren.
Vakuumexsikkatoren.
Verhalten der zu trocknenden Substanzen.
Entwässern von Flüssigkeiten.
Quantitative Bestimmung geringer Feuchtigkeitsmengen in Flüssigkeiten.
Spezielles über Entwässerungsmittel.
Trocknen von Gasen und Entfernen einzelner Gase aus Gasgemischen.

Trocknen fester Körper bei höheren Temperaturen.

Feste Körper trocknet man durch Erwärmen auf höhere Temperatur. Wenn angänglich, bringt man sie, speziell für Analysenzwecke, in eine Röhre, vor welcher man ein Chlorcalciumrohr anbringt, und erhitzt sie unter Überleiten getrockneter Luft in einem Luftbade, bis Gewichtskonstanz erreicht ist. Der vom Verfasser für Sublimierzwecke, siehe die Abbildung S. 251, angegebene Apparat ist auch hierfür sehr verwendbar. Um die für gewöhnlich nur aus einem einwandigen Eisen- oder Kupferkasten bestehenden Luftbäder, in welchen die Temperatur an verschiedenen Stellen[1] bis um etwa 15° variiert, auf einer ungefähr konstanten Temperatur zu erhalten, bedarf es eines Gasdruckregulators, und es erfordert ziemliche Zeit, und infolgedessen öftere Beaufsichtigung des Apparats, bis man überhaupt die gewünschte Temperatur erreicht hat. Handelt es sich um Trocknung geringer Mengen, so wird man deshalb den VICTOR MEYERschen Trockenapparat vorziehen, bei dem die Beaufsichtigung fortfällt. Aus Kupfer gefertigt, ist er doppelwandig, und hat eine Vorrichtung zum Durchströmen von Luft durch den Arbeitsraum. Für die Konstanz der Temperatur in diesem sorgt die Füllung des als Bad dienenden Zwischenraums der Doppelwand mit einer bei der gewünschten Temperatur siedenden und im Sieden zu erhaltenden Flüssigkeit, als welche etwa dienen:



Fig. 136. Trockenapparat nach MEYER.

[1] *Ch.* Z. 1906. 370.

für 60°	Chloroform	für 136°	Xylol
„ 70°	Methyläthylalkohol 3 : 7	„ 150°	Anisöl
„ 75°	Äthylalkohol	„ 161°	Kumol
„ 80°	Äthylpropylalkohol 7 : 4	„ 180°	Anilin
„ 90°	Äthylpropylalkohol 1 : 8	„ 200°	Naphtalin
„ 97—100°	Wasser	„ 300°	Diphenylamin
„ 107°	Toluol		

Die Temperaturen, welche man in diesem Luftbade mit ihnen erreicht, sind infolge der Luftströmung, die das Trocknen sehr befördert, etwas niedriger als ihr eigentlicher Siedepunkt, wie wir aus der Tabelle sehen. Keine der Flüssigkeiten greift Metall an, und so ist hier der Soxhletkühler ganz besonders am Platze, weil er den Apparat unzerbrechlich macht.

Christ & Co.,[1] Berlin, liefern auch Trockenschränke aus starkem Metallguß, in deren Mantelraum Dampf von ca. $^1/_2$ Atmosphäre Überdruck geleitet werden kann, wodurch eine Temperatur von etwa 110° erreicht wird

Exsikkatoren.

Vertragen Verbindungen das Trocknen bei höherer Temperatur nicht und sollen deshalb bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet werden, so bringt man sie in Exsikkatoren. In diesen bewahrt man auch die in der Wärme getrockneten Substanzen, um das Anziehen von Feuchtigkeit unmöglich zu machen, auf.

Da weit mehr Körper sich durch Belichtung zersetzen, als im allgemeinen angenommen wird, wird es gut sein, auch einen Exsikkator mit dunkler Glasglocke zu Hand zu haben.[2]

Unter die Glocke eines Exsikkators bringt man als wasseranziehende Mittel etwa konzentrierte Schwefelsäure, Phosphorpentoxyd, Chlorcalcium, Kalk, Baryumoxyd, Ätzkalistücke, Ätznatronstücke, Natronkalk. Verlieren Verbindungen in ihm Kohlensäure, so trocknet man sie in einer Kohlensäure-, verlieren sie Ammoniak, in einer Ammoniakgasatmosphäre, zu welch letzterem Zwecke man einige schwach feuchte Salmiakkristalle auf das feste Ätzkali wirft.

Müller-Erzbach[3] hat gefunden, daß Phosphorsäureanhydrid, konzentrierte Schwefelsäure und entwässertes Kalihydrat in der Anziehung zum Wasser keinen wesentlichen Unterschied zeigen. Ätznatron und Chlorcalcium von geringem Wassergehalt differieren ebenfalls nur wenig darin. Natronhydrat kann aber durch Absperren mit Kalihydrat vollständig entwässert werden, und der Unterschied in der Spannung des Wasserdampfes über dem Anhydrid der Phosphorsäure und fast wasserfreiem Calciumchlorid beträgt nur einen Bruchteil eines Millimeter Quecksilber. Schwefelsäure wirkt jedoch viel schneller als Chlorcalcium.[4]

Nach den sicher nicht zu bezweifelnden Angaben Morleys[5] läßt Schwefelsäure, wenn der Gasstrom im richtigen Verhältnis zur Trockenröhre steht, nicht mehr als 1 mg Feuchtigkeit in 400 Liter Gas durch, und Phosphorpentoxyd trocknet noch so viel besser, daß die Menge des unabsorbiert gebliebenen Wasserdampfes vielleicht nur den hundertsten Teil hiervon beträgt.

[1] *Ch. Z.* 29. 990. — [2] *B.* 21. 2529. — [3] *B.* 14. 1096.
[4] *Ar.* 1884. 107. — [5] *Z. P.* 20. 91.

Hempel[1] machte dann auf den prinzipiellen Fehler der gebräuchlichen, nicht evakuierten Exsikkatoren aufmerksam, der darin besteht, daß die Trockenmittel sich auf dem Boden der Gefäße befinden. Da nun feuchte Luft leichter als trockene ist, so findet nur ein geringer Austausch der Gasschichten im Exsikkator statt. Als er im Hinblick auf diese Anschauung das Trockenmittel über dem Auszutrocknenden anbrachte, verdunstete ein Quantum Wasser in 3 Tagen, während ein zweites ebenso großes bei der alten Anordnung 9 Tage dazu brauchte.

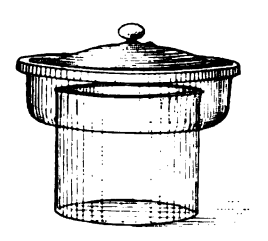


Fig. 137. Exsikkator mit hochliegendem Schwefelsäuregefäß nach Reinhardt.

Aber die Gestaltung, die er seinen Exsikkatoren gab, war nicht gerade handlich. Doch hat neuerdings Reinhardt hierfür die nun in Figur 137 angedeutete Form angegeben, die Müncke-Berlin liefert, welche nicht unhandlicher als die der sonst gebräuchlichen Exsikkatoren ist. Bei ihr kann der ganze Innenraum, wie üblich, ausgenutzt werden, und das Herabfallen des luftdicht aufgeschliffenen Deckels während des Transports wird noch besonders durch den nach oben gebogenen Rand verhindert.

Will man im Exsikkator Schwefelkohlenstoff, Äther, Chloroform oder Benzol verdunsten lassen, so beschickt man ihn statt mit Schwefelsäure usw. mit Stücken niedrig schmelzenden Paraffins (am besten mit einer zu Brei erstarrten Lösung von Paraffin in Paraffinöl).[2] Das Verdunsten geht, wie Liebermann,[3] von dem die Beobachtung herrührt, angibt, sehr rasch von statten. Das Paraffin zerfließt, ohne daß seine Absorptionsfähigkeit damit aufhört. Am schnellsten wird Schwefelkohlenstoff, am langsamsten Benzol absorbiert. Die angewandten Lösungsmittel können durch Destillation der entstandenen Paraffinlösung ganz rein wiedergewonnen werden.

Vakuumexsikkatoren.

Alles Trocknen wird durch Anwendung von Exsikkatoren beschleunigt, welche einen Tubulus haben, mit Hilfe dessen man die Glocken, nachdem sie hergerichtet sind, evakuieren kann. Die Methode des Evakuierens der Exsikkatoren zum Beschleunigen des Trocknens rührt von Leslie[4] her. Eine geeignete Fettmischung zum Abdichten der aufeinander abgeschliffenen Glasflächen erhält man z. B. durch Zusammenschmelzen von 3 T. Ochsenklauenfett mit 1 T. weißem Wachs, und nach Alpers[5] kann man Exsikkatoren, die mit wasserfreiem Wollfett abgedichtet sind, wochenlang stehen lassen, ohne von neuem die Luft auspumpen zu müssen. Siehe auch die Mitteilungen bei Kraffts Vakuumpumpe im Abschnitt Destillieren.

Pflüger[6] teilt mit, daß gute Wasserstrahlpumpen bei einer Temperatur von 16—20° einen Raum bis auf 11 mm Quecksilberdruck entleeren. Läßt man alsdann in das Vakuum ausgekochte konzentrierte Schwefelsäure treten, so sinkt der Druck in ihm sehr rasch unter 1 mm herab, womit bewiesen

[1] *B.* 23. 3566. — [2] *B.* 28. 2236. — [3] *B.* 12. 1294.
[4] *Faraday, Chemische Manipulationen.* Weimar 1828. 317.
[5] *Pharm. Ztg.* 49. 916. — [6] *P. Ar.* 38. 311.

ist, daß ein Strahl mit Luft gesättigten Wassers die Luft, bis auf minimale Spuren aus einem Raume aussaugt.

Man kann auch geringe Mengen von Lösungen, statt sie abzudampfen, unter dem Exsikkator verdunsten lassen, was ebenfalls durch Evakuieren desselben beschleunigt wird.

An Stelle der Vakuumexsikkatoren kann man sich auch der Vakuumtrockenschränke mit Heizvorrichtung bedienen. Die nebenstehend abgebildete Form liefert HANFLAND-Berlin. Sie zeigt einen doppelwandigen Kupferzylinder, um den Arbeitsraum mit einer Siedeflüssigkeit umgeben zu können. Auf dem Apparat kann daher ein Rückflußkühler befestigt werden. Der Innenraum hat 22 cm Durchmesser bei 30 cm Höhe, und die Tür ist 18 × 11 cm groß.



Fig. 138. Heizbarer Vakuumtrockenschrank nach HANFLAND.

Verhalten der zu trocknenden Substanzen.

Manche Substanzen bereiten beim Trocknen ganz besondere Schwierigkeiten. So teilt SCHMIEDEBERG[1] mit, daß beim Trocknen der sauren chondroitinschwefelsauren Verbindungen und des Chondroitins selbst bei 100° im Vakuum oder bei Normaldruck leicht eine Zersetzung derselben eintritt. Bei einfachem Stehen über Schwefelsäure wird auch nach Jahr und Tag kein konstantes Gewicht erreicht. Nur das Trocknen im Vakuum neben Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur führte meistens schließlich zum Ziele, doch dauerte es bei einzelnen Präparaten mehrere Monate, bevor die Gewichtsabnahme aufhörte.

Bei Stoffen, die mit Äther extrahiert werden sollen, und deshalb vorher getrocknet werden müssen, ohne daß dieses in einer der üblichen Weisen möglich wäre, hilft man sich etwa so, wie in physiologischen Laboratorien das Trocknen von Gehirnsubstanz üblich ist. Man verreibt diese hierzu nämlich mit genügenden Mengen von gebranntem Gips. Hat dieser nach einigen Tagen alles Wasser als Kristallwasser gebunden, so zerreibt man die Masse von neuem, die sich nun bequem extrahieren läßt.

In die Kategorie der schwer zu entwässernden Substanzen gehört auch Fleisch im feingehackten Zustande. ARGUTINSKY[2] fand, daß es im Exsikkator so langsam vor sich geht, daß der Fleischbrei schon vorher zu faulen anfängt. Da höhere Temperatur das Fleisch beeinflußt, war diese ausgeschlossen. Nach vielen Versuchen kam er zu folgendem Verfahren, das nach ihm bei Vermeidung höherer Temperatur ein schnelles und gleichmäßiges Trocknen er-

[1] *A. Pth.* 28. 364. — [2] *P. Ar.* 55. 347.

möglicht, und welches ebenso für Fleisch (Muskeln), wie für verschiedene andere Gewebe, sowie in manchen sonstigen Fällen Anwendung finden kann, und viel schneller zum Ziele führt als das Trocknen bei hoher Temperatur. Das Verfahren besteht in der Hauptsache in folgendem:

Aus einem Drahtnetzgewebe von Nickel werden etwa 4 runde Scheiben von 15—16 cm Durchmesser geschnitten und der Rand einer jeden Scheibe wird rundherum mit den Fingern nach einer Seite gebogen, so daß die Scheibe zu einem Teller wird. Außerdem werden von demselben Drahtgewebe 2 cm breite und 40—50 cm lange Streifen geschnitten und jeder einzelne Streifen zu einem geschlossenen Ring von etwa 10—12 cm Durchmesser gebogen.

Auf jeder Drahtnetzscheibe werden, nach vorherigem vorsichtigem Erhitzen derselben zu ihrer Reinigung, etwa 30—35 g Fleischbrei möglichst flach mittels zweier Messer ausgebreitet. Nachdem etwa 4 solcher Drahtnetzscheiben auf beschriebenem Wege mit Fleischbrei beschickt sind, werden sie tellersatzartig aufeinander gebaut, indem man auf jede Scheibe einen Streifenring legt, der der nächst oberen Scheibe als Unterlage dient. Dieses so hergestellte Drahtnetzgestell wird auf eine mit Drahtnetz bedeckte Kristallisierschale gestellt, die eine etwa 2 cm hohe Schicht reiner Schwefelsäure enthält. Das Ganze, Schale und Gestell, kommt unter eine Glocke von 18—20 cm Durchmesser und 30—35 cm Höhe, die auf eine Glasplatte aufgeschliffen und mit einem Tubulus versehen ihre Evakuierung gestattet. Nach 24 Stunden ist das Fleisch bereits völlig trocken und im Exsikkator unbegrenzte Zeit haltbar. Wieder an die Luft gebracht erweist es sich als außerordentlich hygroskopisch.

Entwässern von Flüssigkeiten.

Man entwässert Flüssigkeiten, indem man in dieselben gibt:

Aluminiumamalgam.
Baryumoxyd.
Calcium. Calciumbromid-chlorid-jodid-karbid-nitrat-oxyd-sulfat.
Kaliumbisulfat-ferrocyanid-hydroxyd-karbonat. Kupfersulfat.
Magnesiumsulfat.
Natrium. Natriumhydroxyd-sulfat.
Phosphorpentoxyd.
Schwefelsäure. Siliciumchlorid.
Zinkchlorid.

Sieden Flüssigkeiten hoch, so kann man nach Brühl[1] das Wasser durch Durchleiten von Kohlensäure durch die erwärmte Flüssigkeit entfernen. Die vorgenannten Salze, welche mit Kristallwasser anschießen, kommen hier selbstverständlich im entwässerten Zustande zur Verwendung.

Calciumchlorid verliert von seinen 6 Mol. Wasser bei 200° 4 Mol. Bei stärkerem Erhitzen gehen auch die restierenden 2 Mol. Wasser fort, und das wasserfreie Chlorcalcium hinterbleibt als poröse Masse, die ihrerseits erst bei 806° schmilzt.[2]

Kaliumbisulfat schmilzt bei 197° und verliert hierbei sein Wasser.

Kaliumferrocyanid verliert schon bei 100° seinen gesamten Wassergehalt.

Kaliumkarbonat hält bei 100° noch 5 Prozent Wasser zurück, muß also

[1] *B.* 24. 3391. — [2] *B.* 27. 3140.

zum Entwässern weit stärker erhitzt werden. Der Schmelzpunkt des Kaliumkarbonats liegt erst bei 878°.[1]

Kupfersulfat wird erst bei 200° wasserfrei, worauf die wasserfreie Verbindung als weißes Salz erscheint.

Magnesiumsulfat verliert 6 Mol. Wasser unter 150°, das siebente erst oberhalb 200°.

Natriumsulfat verliert schon beim Liegen an der Luft sein gesamtes Kristallwasser. Erhitzen führt also bei ihm schnell zur Entwässerung. Das wasserfreie Salz schmilzt bei 863°.[1]

Zinkchlorid ist in wasserfreiem Zustande eine leicht schmelzbare Masse.

Quantitative Bestimmung geringer Feuchtigkeitsmengen in Flüssigkeiten.

Sollte man in die Lage kommen, den sehr geringen Wassergehalt einer Flüssigkeit nicht nur entfernen sondern etwaige trotz entsprechender Behandlung übriggebliebene Feuchtigkeitsmengen noch quantitativ in ihr bestimmen zu müssen, so wird man wie GOETZL[2] verfahren, der zu diesem Zweck ein größere Portion der zu untersuchenden Flüssigkeit mit grobkörnigem, scharf getrocknetem, staubfreiem Calciumchlorid schüttelt, und nach einigen Tagen sowohl mit der ursprünglichen wie mit der getrockneten Flüssigkeit je eine Elementaranalyse ausführt, worauf die Differenz den Wassergehalt ergibt.

Spezielles über Entwässerungsmittel.

Man wendet für zu entwässernde Flüssigkeiten natürlich nur Entwässerungsmittel an, die auf dieselben chemisch nicht einwirken. Ganz allgemein wäre vorauszuschicken, daß das Trocknen ätherischer oder Essigesterlösungen usw., wie sie so häufig durch Ausschütteln wässeriger Lösungen erhalten werden, häufig dem des darin Gelösten, nachdem es erst einmal als solches abgeschieden ist, vorzuziehen ist. So löste LIEBERMANN[3] Hygrin in absolutem Äther und versetzte die Lösung mit festem Stangenkali, um die Base völlig wasserfrei und zugleich auch frei von etwaiger aus der Luft angezogener Kohlensäure zu erhalten. Für solche Fälle empfehlen sich für die Lösungen von Substanzen, auf die das Trockenmittel nicht wirken darf, am meisten **Natriumsulfat** oder **Magnesiumsulfat**. So weist EMIL FISCHER[4] darauf hin, das so empfindliche Ester wie die von aliphatischen Aminosäuren in ätherischer Lösung mit Natriumsulfat getrocknet werden müssen, weil die übrigen Trockenmittel wie Ätzkali, Calcium- und Baryumoxyd und selbst Kaliumkarbonat bei längerer Einwirkung etwas Ester zersetzen.

Calciumchlorid.

Am häufigsten wird Chlorcalcium zum Trocknen gebraucht, und zwar im geschmolzenen Zustande, weil es in diesem nicht porös ist. Es geht aber mit vielen Substanzen Doppelverbindungen ein. Man sucht es deshalb jetzt häufig durch andere Mittel, wie z. B. das schon erwähnte Natriumsulfat zu ersetzen, dem diese Eigenschaft unter den Verhältnissen, die hier vorliegen, kaum zukommen kann.

---

[1] *B.* 27. 3140. — [2] *Zeitschr. f. ang. Chem.* 18. 1530.
[3] *B.* 22. 676. — [4] *Z.* 33. 155.

Nach SQUIBBS[1] wird Äther schon durch alleiniges wochenlanges Stehen mit Chlorcalcium vollständig entwässert.

Zum Trocknen von Alkoholen — die Darstellung von absolutem Äthylalkohol lernen wir sogleich kennen — ist es im Laboratorium nicht verwendbar, weil es mit diesen ein zu schwer zersetzliches Chlorcalciumalkoholat bildet, welches nur bei der Destillation aus kupfernen Retorten wieder völlig zerlegt wird.

LIEBIG[2] hat hierauf zuerst hingewiesen, indem er mitteilte, daß Methylalkohol mit Calciumchlorid eine bei 100° sich noch nicht wieder zersetzende Verbindung eingeht. Später hat sogar KANE,[3] weil sich auf Zusatz von Chlorcalcium die Verunreinigungen des Methylalkohols geradezu ölförmig abscheiden, eine Methode zu dessen Reinigung darauf gegründet. Sie wird gegenwärtig bekanntlich mittels des gut kristallisierenden Oxalsäuredimethylesters ausgeführt.

Propylalkohol[4] bildet mit Chlorcalcium die Verbindung $CaCl_2 + 3C_3H_8O$, welche die merkwürdige Eigenschaft hat, wenn sie auf Wasser gebracht wird, sich bis zur Auflösung lebhaft zu bewegen, wiewohl dabei kein gasförmiger Körper frei wird. Benzylalkohol löst in der Wärme sogar so viel Chlorcalcium, daß beim Erkalten das Ganze kristallinisch erstarrt.[5]

LIEBEN[6] gibt an, daß sich auch die fetten Säuren mit ihm kristallinisch verbinden. Auch mit vielen Estern geht es Verbindungen ein; man kennt z. B. einen Chlorcalciumessigester und einen Chlorcalciumglukonsäureester von der Formel $C_6H_{11}O_7.C_2H_5 + CaCl_2$, ebenso die entsprechende Verbindung des Milchsäureesters.[7]

Chlorcalcium wirkt auch auf manche Verbindungen zersetzend ein, so fand THÜMMEL,[8] daß, wenn man Ölsäure mit ihm trocknet, sich Calciumoleat bildet, und daß die Ölsäure dadurch chlorhaltig wird, wie aus deren analytischer Untersuchung folgt. REUTHNER[9] benutzte, wie seine Vorgänger, zum Trocknen von Äthylenoxyd Chlorcalcium, bis er fand, daß feuchtes Äthylenoxyd sich mit ihm zu Ätzkalk und Äthylenchlorhydrin umsetzt. Von da ab trocknete er das Gas mit **Natronkalk**. Andererseits sei auf die merkwürdige Mitteilung LADENBURGS[10] hingewiesen, daß sich d-weinsaures d-Koniin bei gewöhnlicher Temperatur wohl über Chlorcalcium trocknen läßt, das Trocknen über Schwefelsäure aber nicht verträgt.

Auch nimmt Chlorcalcium nicht aus allen Flüssigkeiten die letzten Spuren von Feuchtigkeit heraus. Ist dieses z. B. für genaue Siedepunktbestimmungen von Wichtigkeit, so wendet man Natrium (bei Kohlenwassersoffen), Phosphorpentoxyd oder konzentrierte Schwefelsäure an.

Calciumkarbid. Calciumjodid. Calciumnitrat.

Bisher werden bekanntlich Alkoholate so dargestellt, daß man metallisches Kalium oder Natrium im Alkohol auflöst. Jetzt kann man zu diesen Alkoholaten aber auch durch Wasserentziehung aus alkoholischer Kalilauge, Natronlauge usw. kommen. Dieses ist möglich auf Grund der Beobachtungen

[1] *B.* 18. R. 177. — [2] *Ann.* 5. 32. — [3] *Ann.* 19. 164. — [4] *B.* 23. 181.
[5] *B.* 14. 2395. — [6] *M. Ch.* 1. 919. — [7] *Ann.* 197. 12. — [8] *Ar.* 1890. 285.
[9] *M. Ch.* 15. 666. — [10] *B.* 27. 3065.

von IMBERT und KRAFT,[1] denen zufolge Calciumkarbid die hierzu nötige erstaunlich große wasserbindende Kraft besitzt. Man setzt z. B. zu einer Lösung von 40 kg Natriumhydroxyd in 300 l Methylalkohol 60 kg gebrannten Kalk, gibt nach längerem Erhitzen 8 kg Calciumkarbid zu, filtriert und dampft die jetzt vorhandene Lösung von Natriummethylat zur Trockne. $C_2H_5.OH + NaOH - H_2O = C_2H_5.ONa$. Oder man löst 56 kg Calciumhydroxyd in 450 l Amylalkohol und erhitzt unter Zusatz von 40 kg Calciumkarbid einige Zeit. Hierauf ist das Filtrat eine Calciumamylatlösung. Diese Alkoholate sollen zu allen Kondensationsreaktionen brauchbar sein, zu denen die bisherigen Alkalialkoholate Verwendung gefunden haben. Mehrwertige Alkohole lassen sich wegen eintretender Zersetzungen nicht auf diesem Wege verarbeiten.

Calciumjodid dient zum Trocknen von Jodwasserstoffsäure.[2] Calciumnitrat fast nur zum Trocknen empfindlicher Nitrokörper sowie zum Trocknen von Dämpfen der salpetrigen Säure.

Calciumoxyd. (Aluminiumamalgam. Calcium.)

Das Calciumoxyd dient hauptsächlich zum Entwässern des Handelsalkohols, der nur 96 prozentig ist. Zur Darstellung des **„absoluten Alkohols“** kann man wie folgt verfahren.

1. Man läßt den Alkohol etwa 2 Tage[3] mit viel Ätzkalk[4] in der Kälte stehen und destilliert ihn ab. In diesem Falle zerfällt der Kalk scheinbar wenig, der übergehende Alkohol ist aber unter Fortlassung der ersten und letzten Anteile des Destillats* so sehr von Wasser befreit, daß Kaliumpermanganat ihn nicht mehr rot, sondern kaum mehr bräunlich färbt.

2. Man erhitzt den käuflichen Alkohol mit Ätzkalk, dessen Stücke den Spiegel des Alkohols überragen müssen, während $^1/_2$—1 Stunde auf dem Wasserbade unter Rückfluß zum Sieden; alsdann kehrt man den Kühler um und destilliert den nunmehr absoluten Alkohol ab. Hierbei zerfällt der Kalk bei der Hydratbildung zu Pulver und die damit plötzlich frei werdende Wärme pflegt ein derartiges Aufkochen des Alkohols zu veranlassen, daß er teilweise aus dem Kühler geschleudert wird, wenn das Gefäß zu reichlich mit ihm gefüllt ist.

Enthält der Alkohol mehr als 5 Prozent Wasser, so muß man ihn zwei- oder mehrmals der gleichen Behandlung unterwerfen.[5] Ist er sehr wasserhaltig, so füllt man bei der ersten Kochung den Alkohol nur zur Hälfte mit Kalk, weil sonst das Gefäß durch dessen rasche Hydrierung auseinander getrieben werden kann.

Ganz vorzüglich eignet sich auch zur Darstellung des absoluten

---

* Das Fortlassen der ersten Anteile ist an und für sich verständlich; auch muß es erfolgen, weil, wie SOUBEIRAN (*Ann.* 30. 360) bereits gezeigt hat, selbst aus fast absolutem Alkohol zuerst ein wasserreicheres Produkt überdestilliert, und auf die letzten Anteile muß man verzichten, weil, wie MENDELJEFF nachgewiesen hat (*Z. Ch.* 1865. 210), bei der erhöhten Temperatur der absolute Alkohol schließlich wiederum dem Kalkhydrat Wasser entzieht.

[1] *D. R. P.* 164297. — [2] *Cr.* 112. 717. — [3] *Z. Ch.* 1865. 260. — [4] *Ann.* 30. 356.
[5] *Ann.* 160. 249.

Alkohols der **Ätzbaryt.**[1] * Sobald nämlich die überstehende Flüssigkeit gelb geworden ist, hat der Alkohol die letzten Anteile Wasser verloren. Man muß Ätzbaryt durch Zersetzen des salpetersauren Salzes bei allmählich gesteigerter Hitze darstellen, da Barythydrat selbst bei heftigem Glühen nichts von seinem Wasser verliert, und auch Baryumkarbonat sehr schwer durch Hitze spaltbar ist.

Setzt man dem zu entwässernden Alkohol außer dem verwendeten Kalk nach einigem Stehen noch eine kleine Menge Ätzbaryt zu, so kann man an der eintretenden Gelbfärbung schon beim weiteren Stehen in der Kälte erkennen, daß der Punkt der völligen Entwässerung des Alkohols eingetreten ist. Natrium und Natriumamalgam eignen sich nicht zum Entwässern, weil die Destillate sich nach MENDELEJEFF[2] als natrium- und quecksilberhaltig erweisen.

Die Menge Kalk, welche zur Entwässerung von Alkohol in die Glaskolben gegeben werden muß, ist nach dem Abdestillieren des absolut gewordenen, infolge ihres Zerfalls erfahrungsgemäß so schwer aus diesen wieder zu entfernen, daß der größte Teil der Kolben hierbei zerbricht. Verfasser vermeidet diesen Übelstand im Anschluß an eine Arbeit von SQUIBBS.[3] Aus seinen Untersuchungen geht hervor, daß sich Alkohol nach keiner Methode im Laboratorium so vollständig entwässern läßt, wie es im großen erreicht wird, wo er langsam durch gebrannten Kalk in der Kälte filtriert. Ein so hergestellter Alkohol hat ihm zufolge ein geringeres spezifisches Gewicht, als jemals nach einer anderen Methode erreicht werden konnte. Daraufhin verfährt Verfasser folgender Art:

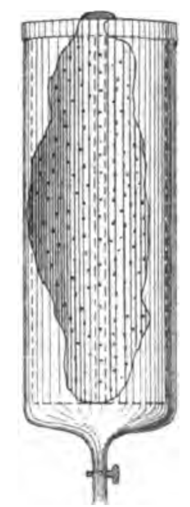


Fig. 139. Apparat zur Herstellung von absolutem Alkohol nach LASSAR-COHN.

Ein zylindrisches, mehr hohes als weites Gefäß von ca. 20 l Inhalt, das oben mit einem gut aufgepaßten Deckel unten mit einem Hahn versehen ist, enthält einen siebartig durchlöcherten Einsatz von fast gleicher Höhe wie der Zylinder. In der Mitte des Bodens des Einsatzes ist noch ein Rohr fast von der Höhe des Apparats befestigt. Nachdem er mit Ätzkalk gefüllt, wird auf diesen so viel Alkohol, als Platz hat, gegossen, den man nach 8—14 Tagen durch den unteren Hahn als absolut abzapft. Derselbe Kalk kann zu 3—4 Operationen dienen, indem jedesmal von ihm, der etwas zusammensinkt, nachgefüllt wird. Den feinen Kalkschlamm, der den Hahn verstopft, stößt man mittels eines durch das Mittelrohr geführten Drahtes hinunter, wenn man dem Apparat absoluten Alkohol entnehmen will. Der

* Es sei aber bemerkt, daß nach VINCENT und DELACHANEL (*Cr.* 90. 1360) der Ätzbaryt nicht für das Entwässern aller Alkohole geeignet ist. Allylalkohol gibt damit die Verbindung $2\,C_3H_6O \cdot BaO$. HÜBNER und LELLMANN verfuhren deshalb so, daß sie diesen mit dem drei- bis vierfachen Volumen Chloroform verdünnten und nunmehr mit Chlorcalcium trockneten(?). Schon RAIMUNDUS LULLUS hat übrigens Alkohol mit Pottasche zu entwässern gesucht, ein Mittel, das aber für Alkohole zu schwach ist. So hat TORNÖE (*B.* 24. 2671) gezeigt, daß wässeriger Allylalkohol, der so lange mit geglühter Pottasche in Berührung gewesen ist, bis ihm diese kein Wasser mehr entzieht, doch noch verhältnismäßig viel Wasser enthält.

[1] *J. B.* 1862. 392. — [2] *Z. Ch.* 1865. 260. — [3] *Z. A.* 1887. 94.

ganze Apparat wird an der Wand aufgehängt. Am besten hält man ihn stets mit Kalk und Alkohol gefüllt; die Entleerung des verbrauchten Kalkes wird durch Herausheben des Einsatzes, der zu dem Zwecke mit einem Handgriff versehen ist, bewirkt. Der Apparat bewährt sich nunmehr seit 12 Jahren, und hat bisher auch keine Reparatur erfordert.

Alkohol löst außerordentlich wenig Kalk. SMITH[1] gibt an, daß 50 ccm vom Kalkbodensatz abgeheberter Alkohol nach dem Filtrieren weniger als 0,0005 g Rückstand lassen, so daß Filtrieren des auf obige Art dargestellten Alkohols zu seiner Reinigung für viele Zwecke, z. B. zum Einlegen von Präparaten für medizinische Zwecke genügen wird. Destilliert man ihn, so zeigt er über 99,9 Prozent.

Vor einigen Jahren haben WISLICENUS und KAUFMANN[2] im Aluminiumamalgam ein neues Mittel zum völligen Entwässern des Alkohols aufgefunden. Das Aluminiumamalgam ist von ihnen als ein Reduktionsmittel mit ganz besonderen Eigenschaften erkannt worden, worüber wir Ausführliches im Abschnitt „Reduzieren" finden. Bei dieser Gelegenheit entdeckten sie auch seine Brauchbarkeit für den vorliegenden Zweck.

Die Bereitung des Amalgams nimmt nur wenige Minuten in Anspruch und erfolgt nach ihnen so: Entölte Aluminiumspäne werden mit Natronlauge bis zu starker Wasserstoffentwicklung angeätzt und einmal mit Wasser oberflächlich abgespült. Auf das angeätzte, noch schwach mit Natronlauge benetzte Metall läßt man nun eine etwa $^1/_2$ prozentige Sublimatlösung ca. 1—2 Minuten lang einwirken. Diese gesamten Operationen wiederholt man in Kürze, um dadurch zunächst den nun auftretenden schwarzen Schlamm zu entfernen, spült dann gut und schnell nacheinander mit Wasser, Alkohol und Äther ab und bewahrt, wenn nötig, die präparierte Masse unter leicht siedendem Petroläther auf. Die letzten Spuren von Wasser haften sehr fest daran und können nach kurzer Zeit eine so heftige Reaktion bewirken, daß der Petroläther ins Sieden gerät.

Mit Alkohol reagiert das in seinem Verhalten gegen Wasser den Alkalimetallen ähnliche, auf diesem Wege „aktivierte" Aluminium absolut nicht, wohl aber schon mit geringsten Spuren im Alkohol enthaltenen Wassers. Der sogenannte absolute Alkohol gibt noch reichliche Wasserstoffentwicklung mit ihm. Infolgedessen ist amalgamiertes Aluminium ein ebenso elegantes Mittel zur vollständigen Entwässerung des Alkohols, wie Natrium es für Äther ist.*

---

[1] *Ar.* 1876. 856. — [2] *B.* 28. 1325.

* Ein Verfahren zur Gewinnung von wasserfreiem Alkohol ohne wasserentziehende Mittel hat sich YOUNG (*Techn. Rundsch.* Dez. 1903) in England patentieren lassen. Es beruht auf der Beobachtung, daß eine Mischung von Wasser, Alkohol und Benzol in konstantem Verhältnis übergeht und bei niedrigerer Temperatur siedet, als jeder der drei Komponenten für sich, und daß weiter eine Mischung von Alkohol mit Benzol ebenfalls in konstantem Verhältnis übergeht und bei niedrigerer Temperatur siedet, als jeder der beiden Körper für sich, aber bei höherer Temperatur als die Mischung dieser Körper mit Wasser. Wird also eine Mischung der drei Stoffe, z. B. 90 bis 94 prozentiger Alkohol mit Benzol, der Destillation unterworfen, so geht zuerst bei der niedrigsten Temperatur das erstgenannte Gemisch über, bis sämtliches Wasser in dem Destillat enthalten ist; wird die Destillation fortgesetzt, so folgt das unter zweitens erwähnte Gemisch, bis auch alles Benzol übergegangen ist. In dem Destilliergefäß

Der nach einem der vorangehenden Verfahren gewonnene absolute Alkohol ist durchaus nicht chemisch rein. Die Verunreinigung, die sich besonders unangenehm geltend macht, ist der Gehalt an Aldehyd (siehe auch S. 13). Er ist nämlich Ursache, daß Ätzkali, das man in ihm auflöst, eine Lösung gibt, die sich bald braun färbt. WALLER[1] empfahl den absoluten Alkohol mit ein wenig Permanganat zu behandeln, und die entstandenen Säuren mit Calciumkarbonat zu binden. Doch soll hierbei nach KITTS[2] der Aldehydgehalt noch zunehmen. THIELE und MARC[3] schieben die Schuld an der Gelbfärbung der alkoholischen Kalilauge zum Teil auf die Beschaffenheit des käuflichen Ätzkalis, und empfehlen für Herstellung einer dauernd farblos bleibenden alkoholischen Kalilauge sich das Kalihydrat aus Kaliumsulfat und Barythydrat selbst darzustellen.

Während der Drucklegung des Buches erschien nun das Verfahren von WINKLER,[4] das erstens die Entfernung des Aldehyds so erreicht, daß es den Alkohol in Gegenwart von 2 g Alkalihydroxyd im Liter mit besonders hergestelltem Silberoxyd behandelt, und zweitens die Entwässerung mittels **metallischen Calciums** bewirkt. Zu der Entfernung des Aldehyds bemerkt DUNLAP,[5] daß er im Prinzip mit WINKLER ganz übereinstimmt, nur das Silberoxyd im alkalisierten Alkohol selbst ausfällt, wodurch er eine schnellere Wirkung erzielt. Der nach WINKLER alkalisierte Alkohol muß nämlich mit einigen Gramm Silberoxyd unter öfterem Umschütteln mehrere Tage stehen, bis er die Aldehydreaktion nicht mehr gibt. (Sie besteht darin, daß 10 ccm des Alkohols mit der gleichen Menge Wasser versetzt werden, worauf man 1—2 ccm ammoniakalische Silberlösung zufügt. Ist der Alkohol bereits frei von Aldehyd, so bleibt das nicht erwärmte Gemisch nach mehrstündigem Stehen im Dunkeln farblos.) Mit dem zu kleinen Stücken zerschnittenen Calciummetall reagiert der käufliche absolute Alkohol erst beim Sieden, dann aber recht kräftig. Auf einen Liter von ihm sind 20 g Calciumspäne zu nehmen. Der so erhaltene Alkohol ist in der Regel ca. 99,9prozentig. Um auch die letzten Spuren Wasser zu entfernen, destilliert man ihn nochmals mit Calcium, jedoch genügen jetzt einige Gramme Calcium für den Liter. Beim Erwärmen muß man bei der zweiten Destillation ebenfalls behutsam sein, damit die Reaktion nicht allzu heftig werde: sie ist in einer Stunde beendigt. Sollten die ersten Anteile des Destillates einen Nebengeruch haben, so werden sie gesondert aufgefangen. Der überdestillierende Alkohol wird mit einer Chlorcalciumröhre vor der Luftfeuchtigkeit geschützt.

---

befindet sich nunmehr lediglich reiner Alkohol, welcher seinerseits überdestilliert wird. Die Destillation wird in einem Kolonnenapparate derart vorgenommen, daß man den wässerigen Alkohol mit Benzol versetzt. Darauf destilliert man, bis der Siedepunkt des reinen Alkohols erreicht ist, den man für sich auffängt. Die unreinen alkoholhaltigen Destillate werden der nächsten Portion wieder zugesetzt.

[1] *Ch. Z.* 1890. 28. — [2] *Chem. Revue der Fette.* 11. 173.
[3] *Zeitschr. f. öffentl. Chem.* 1904. 386.
[4] *B.* 38. 3613. — [5] *Am. Ch.* 1906. 395.

Natrium und Natriumkaliumamalgam.

Natrium dient zum Trocknen von Kohlenwasserstoffen, findet aber seine Hauptverwendung zur Darstellung von wasserfreiem Äther, doch ist eine Kaliumnatriumlegierung für diesen Zweck vorzuziehen.

Man pflegt den Äther mit Chlorcalcium oder Phosphorpentoxyd vorzutrocknen. Chlorcalcium soll aber, wie wir bei ihm bereits erwähnten, schon allein imstande sein, bei wochenlangem Stehen den Äther völlig zu entwässern. Doch scheint nach den neueren Angaben von TIMPE[1] **passend verdünnte Schwefelsäure** hierzu ebenfalls sehr geeignet zu sein. Ihm zufolge wird Rohäther sogar schon ohne Destillation absolut, wenn man ihn mit entsprechend verdünnter Schwefelsäure durchschüttelt. Nach seinen Versuchen beträgt bei Anwendung einer 38prozentigen Schwefelsäure die Ausbeute an absolutem Äther vom spez. Gew. 0,7220 bei 15° 59—60 % des verarbeiteten Rohäthers. Damit ist also ein bequemes Schnellverfahren gegeben, nach welchem man kleine Mengen trocknen Äthers, wie man sie so häufig braucht, in kürzester Frist im Reagenzglase herstellen kann. Der in die Säure übergegangene Rest, der im wesentlichen aus Alkohol und Äther besteht, wird abdestilliert und wieder nutzbar gemacht, während die Schwefelsäure aufs neue zur Reinigung des Rohäthers dient (trotz ihrer mit jeder Operation zunehmenden Verdünnung?). Eine Säure von 31 % H_2SO_4 trocknet den Äther noch vollständig, während bei Anwendung einer 27prozentigen Säure die Entwässerung schon unvollständig ist.

Wir kommen nun zur altgewohnten Verwendung des Natriums für die Äthertrocknung. Selbst wenn es in sehr dünne Scheiben zerschnitten ist, kommen hierbei immer nur deren Oberflächen zur Geltung, weil sie sich mit einer weißen Schicht überziehen, die die Ausnutzung der unterliegenden Teile unmöglich macht.[2] Sie wird daher weit übertroffen durch Benutzung der flüssigen Legierung von Kalium und Natrium. Diese ist uns schon bei den neueren Thermometern für hohe Temperaturen begegnet. Verfasser[3] hatte sich gelegentlich einer anderen Arbeit viel mit dem Gegenstande zu beschäftigen, und ist dabei zu folgender Trockenmethode gekommen.

Drückt man etwa 2 Teile Kalium und 1 Teil Natrium in einem Porzellanschälchen unter erwärmtem Petroleum zusammen, so erhält man bereits die flüssige Legierung. Natrium und Kalium[4] vereinigen sich nämlich leicht zu Legierungen, welche bei 0,33 bis zu 10 T. Kalium auf 1 Teil Natrium noch bei 0° flüssig, bei zu viel Natrium spröde und kristallinisch sind. Die durch Erhitzen von 10 T. Natrium und 16 T. Kalium unter Steinöl erhaltene

---

[1] *D. R. P.* 124280.

[2] Anmerkung. Es sei hier darauf hingewiesen, daß irgendwie größere Mengen Natrium auf Wasserzusatz furchtbar explodieren. So verunglückte in einem dem Verfasser bekannten Laboratorium ein Diener dadurch sehr schwer, daß er zum Zwecke der Reinigung Wasser in eine Flasche laufen ließ, auf deren Boden mit dem weißen Überzuge bedeckte Natriumscheiben lagen, mit denen größere Äthermengen unter öfterem Nachwerfen neuer Scheiben lange Zeit getrocknet waren. Man beseitigt Natriumreste gefahrlos durch Aufwerfen auf ein Kohlenfeuer in einem gut ziehenden Ofen.

[3] *Ann.* 284. 222. — [4] GMELIN-KRAUT, *Handb. d. Chem.* Heidelbg. 1886. S. 225.

Legierung ist quecksilberähnlich, und wird bei 8° breiartig. In allen diesen Legierungen oxydiert sich vorzugsweise das Kalium. Gießt man die Legierung in den vorgetrockneten Äther, und bringt ihn am Rückflußkühler zum Sieden, so schwimmt sie, im Gegensatz zum untersinkenden Natriummetall, als Metallkugel auf ihm, und bleibt völlig blank, indem sich die entstehenden Kalium- bzw. Natriumverbindungen an den Wänden des Kolbens absetzen. So genügt denn im Gegensatz zum großen Bedarf an Natriumscheiben ganz wenig von dieser Legierung zu seiner völligen Trocknung, indem sie sich im Äther aufzehrt.

Nef[1] nimmt an, daß mit Natrium getrockneter Äther niemals ganz wasserfrei wird, weil, wenn man nach der Destillation frische Natriumscheiben in ihn gibt, er ja stets wieder etwas Gas entwickelt. Vielleicht zeigt über Phosphorpentoxyd mit allen Kautelen destillierter Äther diese Eigenschaft nicht, doch ist darüber nichts bekannt. Immerhin sollte man deshalb, wenn es sich darum handelt, festzustellen, ob Natrium überhaupt auf eine gelöste Verbindung einwirkt oder nicht, als Lösungsmittel statt des Äthers lieber trocknes Benzol oder Petroläther wählen. Bei ihnen ist man davor gesichert, daß selbst eine noch so geringe Gasentwicklung vom Lösungsmittel statt von der gelösten Substanz verursacht wird.

Einen etwaigen Wassergehalt, der über die letzten Spuren hinausgeht, erkennt man im für trocken gehaltenen Äther an der Trübung, die eintritt, wenn man ihn mit dem gleichen Volum Schwefelkohlenstoff mischt, einen Alkoholgehalt daran, daß er sich beim Schütteln mit Anilinviolett färbt, was von Alkohol freier Äther nicht tut.

Siliciumchlorid. Zinkchlorid.

Mittels Chlorsilicium befreite Ladenburg[2] einmal Essigester von den letzten Spuren von Alkohol und Wasser, und Friedel und Crafts[3] konstatierten, daß Kieselsäureester mit wasserhaltigem Alkohol auf 100° erhitzt, letzteren in absoluten verwandelt. Chlorzink diente Hartmann[4] zum Trocknen von Petroleum.

Trocknen von Gasen und Entfernen einzelner Gase aus Gasgemischen.

An das Trocknen fester Körper und Entwässern von Flüssigkeiten haben wir das Trocknen der Gase anzureihen. Es findet in der von der anorganischen Chemie her mit den von uns bereits für Flüssigkeiten genannten hierzu geeigneten hygroskopischen Substanzen statt. Dabei ist aber auf deren Indifferenz gegenüber dem Gase besonders zu achten, wie sich z. B. aus dem vorangehend mitgeteilten Verhalten des Äthylenoxyds gegenüber dem Chlorcalcium ergibt.

Abgesehen vom gasförmigen Wasser, also von Feuchtigkeit, kann man etwa noch folgende Gase nach allgemein anwendbaren Methoden aus Gasgemischen entfernen. Während man saure Gase durch Alkalien und alkalische durch Säuren absorbieren läßt, leitet man zur Entfernung von Chlorgas aus

[1] *Ann.* 287. 332. — [2] *B.* 3. 305. — [3] *Ann. Ch. Ph.* 4. 25. — [4] *B.* 24. 1019.

Gasgemischen das Gemisch über erwärmtes Antimon, zur Entfernung von Bromdampf über roten Phosphor. Zur Entfernung von Schwefelkohlenstoffdampf leitet man es nach THAN[1] durch eine mit Kautschuk gefüllte Röhre, und zur Entfernung von Cyanwasserstoffgas über Baumwolle, die mit feuchtem Quecksilberoxyd gemengt ist.

Im vorstehenden Kapitel sind enthalten Angaben über das Verhalten folgender Substanzen beim Trocknen:

weiter über folgende Trockenmittel:

und über folgende Absorptionsmittel:

Über Elementaranalyse, sowie Nachweis und Bestimmung des Stickstoffs, der Halogene und des Schwefels in Kohlenstoffverbindungen nebst dem Veraschen organisierter Stoffe.

[1] *Ann. Suppl.* 5. 236.

A. Abwägen der Zehntelmilligramme Substanz.
B. Trocknen der Substanz.
C. Mischen der Substanz.
D. Verbrennen der Substanz. (Berücksichtigung allergrößter Genauigkeit.)
a) Auffangen des Wassers und der Kohlensäure.
b) Beschaffenheit des Kupferoxyds und Bleichromats nebst der Überlegenheit der letzteren in Spezialfällen.

Bestimmung des Wasserstoffs allein.
Elementaranalyse leichtflüchtiger Körper.
Elementaranalyse schwer verbrennlicher Körper sowie von Salzen und sonstigen Substanzen mit anorganischen Bestandteilen.
Elementaranalyse stickstoffhaltiger Körper auch bei gleichzeitiger Anwesenheit von Halogen.
Elementaranalyse halogenhaltiger Körper.
Elementaranalyse schwefelhaltiger Körper.
Spezialform der Elementaranalyse nach Dennstedt.
Selbsttätige Regulierung der Kohlensäure- oder Stickstoffentwicklung bei Elementaranalysen nach Deiglmayr.

Bestimmung des Kohlenstoffs auf nassem Wege.
a) Mittels chromsäurehaltiger Schwefelsäure.
b) Mittels Natriumsuperoxyd.

Bestimmung des Stickstoffs.
A. Qualitativ.
a) Mittels Natronkalk.
b) Mittels Kalium oder Natrium.
c) Mittels eines Gemisches von Kaliumkarbonat und Magnesiumpulver.
B. Quantitativ.
a) Methode von Dumas.
α) Gleichzeitige Bestimmung des Stickstoffs und Wasserstoffs.
b) Methode von Kjeldahl (auch für Nitrokörper).
α) Gleichzeitige Bestimmung des Kohlenstoffs und Stickstoffs.
c) Methode von Will-Varrentrapp.

Bestimmung der Halogene und des Schwefels.
A. Qualitativ.
a) Halogenbestimmungen.
b) Schwefelbestimmungen.
B. Quantitativ.
a) Salpetersäureverfahren.
α) Für Halogene.
β) Für Schwefel.
b) Natriumsuperoxydverfahren.
α) Mit Natriumsuperoxydlösung für Schwefel und Halogene.
β) Mit festem Natriumsuperoxyd für Halogene und Schwefel.
c) Kalkverfahren zur Bestimmung der Halogene.
d) Eisenoxydverfahren zur Bestimmung der Halogene.
e) Chromsäurehaltige Schwefelsäure zur Bestimmung der Halogene mit und ohne gleichzeitige Trennung des Jods vom Chlor und Brom.
f) Jodbestimmung in gemischt-aromatischen Jod und Brom enthaltenden Körpern.
g) Weitere Schwefelbestimmungsmethoden.
α) Für größeren Schwefelgehalt.
β) Für geringen Schwefelgehalt.

Veraschen.
a) Organischsaure Salze.
b) Organisierte Stoffe.
α) Auf dem Wege des Glühens.
β) Auf nassem Wege.

Allgemeines.

Der gewaltige Umfang der gegenwärtig nötigen Mitteilungen über die Analyse organischer Körper erklärt sich daraus, daß immer wieder einzelne neu dargestellte Körper sich nach den üblichen Methoden nicht mit Erfolg analysieren lassen, und so zu weiteren Variationen der bisherigen Verfahren führen. Die Anzahl der Variationen ist aber jetzt bereits so groß, daß nach des Verfassers Ansicht eine entsprechend durchgeführte Bearbeitung dieses Gebietes zu gewissen Normalmethoden führen müßte, die nur noch in den allerseltensten Fällen ihren Dienst versagen würden. Sie würde für die meisten Chemiker eine Art von Erlösung aus dem gegenwärtigen Chaos bedeuten. Der einzelne vermag schon aus Mangel an Autorität diese Arbeit nicht zu leisten; sie erscheint dagegen für eine internationale Kommission nicht weniger geeignet, als z. B. die auf diesem Wege erreichte allgemein gültige Bestimmung des Schwefels in Pyriten, wenn die vorliegende Aufgabe auch eine viel umfassendere sein wird. Hoffentlich fällt diese Anregung auf fruchtbaren Boden.

In den hier folgenden Mitteilungen über die Analyse organischer Körper (bei denen auf einen Gehalt an Phosphor, Arsen usw. wegen ihres seltenen Vorkommens keine Rücksicht genommen ist) hat Verfasser sich bestrebt, ganz besonders Fälle von besonderer Schwierigkeit in Betracht zu ziehen. Denn was gibt es störenderes in einer Arbeit aus dem Gebiete der organischen Chemie, als sie plötzlich unterbrechen zu müssen, weil ein neugewonnener Körper nach den üblichen Methoden unbrauchbare Analysenzahlen liefert, und jetzt die dem Thema völlig fernliegende Aufgabe beginnt, spezielle Analysenmethoden für die neue Substanz auszuprobieren. Im großen ganzen wird man allerdings nunmehr durch die sich anschließenden Mitteilungen von dieser unangenehmen Zugabe zu organischen Arbeiten geschützt sein.

Andeutungsweise sei hervorgehoben, daß man durch Mischen von organischer Substanz mit Natriumsuperoxyd und Entzünden des Gemisches alle bei Elementaranalysen in Betracht kommenden Elemente, selbst in explosiven oder allerschwerst verbrennlichen Körpern, in einem kleinen Tiegel momentan und gefahrlos in ihre höchsten Oxydationsstufen überführen kann; denn selbst Stickstoff geht dabei in Natriumnitrat über. Diese letztere Reaktion mag aber zu ihrer quantitativen Durchführung die Anwendung von Kaliumsuperoxyd bzw. eines Gemisches von diesem mit Natriumsuperoxyd erfordern. Vielleicht würde ein ernstliches Durcharbeiten dieses Verfahrens, das bisher nur bei den Halogenen, dem Schwefel, Phosphor und Arsen stattgefunden hat, die ganze gegenwärtig so schwerfällige Form der Elementaranalyse überflüssig machen, und den Verbrennungsofen, abgesehen vielleicht von der Bestimmung des Wasserstoffs, durch einen Nickeltiegel zu ersetzen gestatten. Damit würde an ihre Stelle eine Analysenform treten, die geradezu nichts mehr zu wünschen übrig ließe.

Die Elementaranalyse durch momentane Verbrennung der Substanz im komprimierten Sauerstoff, welcher weit früher als das Natriumsuperoxyd schon dafür vorgeschlagen worden ist, zu ersetzen, hat bisher nicht zum Resultat geführt, so wundervoll die Methode auch zu theoretischen Versuchen aller Art sowie zur Bestimmung des Heizwertes von Brennmaterialien usw. ist. BERTHELOT, von dem das ursprüngliche Verfahren herrührt, sagt darüber in einer seiner neuesten Mitteilungen,[1] daß eigent-

[1] *Cr.* 129. 1002.

lich nur die Bestimmung des Kohlenstoffs auf diesem Wege einfach ist und gute Resultate gibt. Die Bestimmung des Wasserstoffs sowie aller sonst etwa vorkommenden Bestandteile, wie Stickstoff usw., gestaltet sich nach ihm sehr schwierig. Weiteres darüber haben auch HEMPEL[1] sowie ZUNTZ und FRENTZEL[2] mitgeteilt. Bei der Kostbarkeit der für die Explosion erforderlichen Bombe, der Notwendigkeit, komprimierten Sauerstoff vorrätig zu halten usw., wird man aber Kohlenstoffbestimmungen, wenn sie allein ausreichend erscheinen, lieber auf anderem Wege vornehmen.

Es erscheint nicht ausgeschlossen, daß Kobaltoxyd (siehe bei den schwerverbrennlichen Körpern und Schwefelbestimmungen) bzw. Kobaltoxydasbest sich als guter Ersatz für Kupferoxyd erweisen wird.

Elementaranalyse nicht zu flüchtiger und nicht zu schwer verbrennlicher Körper, welche nur Kohlenstoff und Wasserstoff nebst Sauerstoff enthalten.

Das allgemeine Verfahren bei Ausführung von Elementaranalysen im Verbrennungsofen soll als bekannt vorausgesetzt werden. Ob es besser ist, im offenen Glasrohre oder in manchen Fällen im Bajonettrohr zu verbrennen, Sauerstoffgas von Anfang an oder erst gegen Ende der Analyse durchzuleiten, sind immer noch nicht völlig entschiedene Fragen. Sicher ist, daß man mit beiden Methoden, schneller meistens mit der zweiten, zum gleichen Ziele gelangt, und daß in den meisten Fällen die Vorteile der einen im ganzen so wenig die der anderen überwiegen, daß die eine Aussicht hätte, die andere völlig zu verdrängen.

A. Abwägen der Zehntelmilligramme Substanz.

ARNDT[3] bemerkt hinsichtlich des zeitraubenden Verfahrens vieler Chemiker beim Wägen, die die Bruchteile eines Milligramms durch Hinundherschieben des Reiters zwischen den Milligrammstrichen des Wagebalkens zu ermitteln versuchen, daß es einfacher ist, den Reiter nur auf den nächsten Milligrammstrich zu setzen und die Zehntel aus Schwingungsbeobachtungen zu schätzen. Dazu gehört die Kenntnis des Schwingungsmittelpunktes und ferner der Empfindlichkeit der Wage, d. h. um wie viele Teilstriche der Skala der Zeiger mehr nach einer Seite ausschlägt, wenn auf der anderen Seite 1 mg Mehrbelastung vorhanden ist. Ist z. B. die Empfindlichkeit 5 Skalenteile, so bedeutet ein Mehrausschlag von 3 Skalenteilen nach rechts, daß zu den rechts befindlichen Gewichten noch 0,6 mg zugezählt werden müssen. Es genügt, 2 Ausschläge des Zeigers nach der einen Seite und einen Ausschlag nach der anderen Seite zu beobachten. Bei den gewöhnlichen chemischen Wägungen ist übrigens die genaue Kenntnis des Schwingungsmittelpunktes nicht nötig; man kann ihn bei kurz aufeinanderfolgenden Wägungen, bei denen es nur auf die Differenz ankommt, als mit dem Mittelpunkt der Skala zusammenfallend annehmen, weil in den Unterschied der Gewichte z. B. eines leer und dann mit Substanz gewogenen Platintiegels der etwa durch diese Annahme

[1] *B.* 30. 202. — [2] *B.* 30. 381.
[3] *Ztsch. f. angew. Chem.* 16. 1253. (1903.)

gemachte Fehler nicht eingeht. Die langweiligere vollständige Ausgleichung der Belastungen beider Wagenarme ist durchaus nicht genauer als die beschriebene Schwingungsmethode, die in physikalischen Laboratorien ausschließlich geübt wird, weil sich zwischen zwei Arretierungen gewöhnlich der Schwingungsmittelpunkt, auch Nullpunkt genannt, ein wenig ändert. Ferner wird durch das seltenere Arretieren die Wage geschont, deren sorgsamste Behandlung ja für jeden, der genaue Wägungen machen will, von größter Wichtigkeit ist, oder doch wenigstens sein sollte.

B. Trocknen der Substanz.

Verfasser trocknet jede zur Verbrennung bestimmte feste Substanz bis zur Gewichtskonstanz.

Ist sie nicht gar zu leicht sublimierbar, so führt er das Trocknen mit der für die Analyse bestimmten Menge in dem Schiffchen aus, in welchem sie hernach verbrannt werden soll. Ohne diese Vorsichtsmaßregel bleibt das

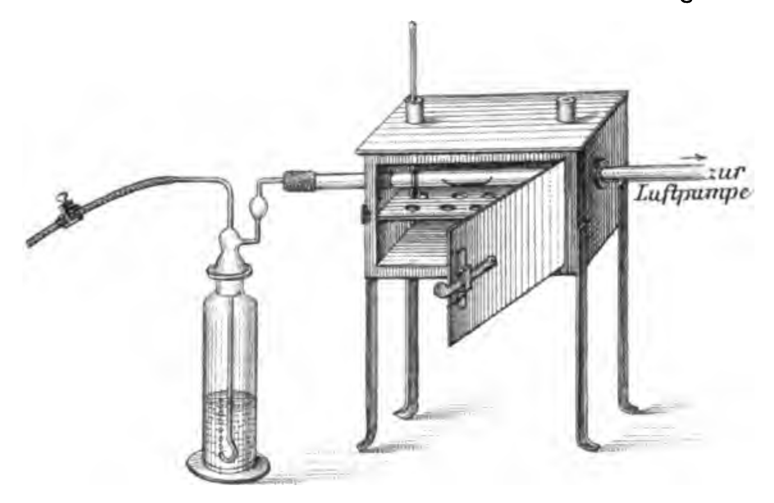


Fig. 140. Trocknen des Analysenmaterials nach LASSAR-COHN.

nachherige Stimmen der Analysenzahlen mehr oder weniger vom Zufall abhängig. Dazu verfährt er so, daß er die zu verbrennende Substanzmenge ziemlich genau in das genau gewogene Schiffchen einwägt. Hierauf kommt dieses in ein Glasrohr, das durch die Wände eines Trockenschrankes hindurchgeführt ist, in welchem es entsprechend erwärmt werden kann. Dieses Rohr wird mit der Luftpumpe, wie Figur 140 zeigt, verbunden, und die angesogene Luft muß eine Schicht Schwefelsäure passieren. Bei passender Einstellung des Quetschhahns kann man ein bedeutendes Vakuum herstellen, so daß selbst recht empfindliche Substanzen auf diese Art behandelt werden können. Aus dem Vakuum führt der Luftstrom jede Spur Feuchtigkeit schnell fort. Durch zwei Wägungen, die etwa eine Viertelstunde auseinanderliegen, überzeugt man sich hernach, daß das Gewicht des Schiffchens mit seinem Inhalt konstant geworden ist, worauf man es ins Verbrennungsrohr schiebt.

Sollte ein Körper bei dieser Trockenmethode Salzsäure oder Ammoniak verlieren, so fängt man diese in titrierten Lösungen auf, oder bestimmt sie gewichtsanalytisch.

C. Mischen der Substanz.

Hat man gepulverte Verbindungen für die Analyse mit Kupferoxyd oder Bleichromat zu mischen, so nimmt man nach THÖRNER die Mischung in einem besonderen Rohre vor. Dasselbe ist 12—15 cm lang, 10—11 mm weit, unten rund zugeschmolzen und oben so stark verengt, daß es bequem in die Verbrennungsröhre eingeführt werden kann. Die fein gepulverte, bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Substanz wird in diesem Falle in einem Glasrohr abgewogen, welches sich leicht in das Mischrohr schieben läßt. In letzteres wird zunächst eine einige Zentimeter hohe Schicht von frisch ausgeglühtem, über Schwefelsäure erkaltetem Kupferoxyd oder Bleichromat gebracht, die Substanz aufgeschüttet, worauf es mit einem glatten Kork verschlossen und kräftig geschüttelt wird. Sein Inhalt wird hierauf in die Verbrennungsröhre, welche bereits etwas Kupferoxyd oder Bleichromat enthält, ausgeleert, und das Mischrohr noch einige Male unter Schütteln nachgespült.

D. Verbrennen der Substanz. (Berücksichtigung allergrößter Genauigkeit.)

Als erster hat LAVOISIER 1781 die Zusammensetzung organischer Körper durch Verbrennen mittels Sauerstoffs zu bestimmen gesucht. Dabei benutzte er Quecksilberoxyd oder Mennige als Sauerstoffabgeber. 1810 führten GAY-LUSSAC und THENARD Elementaranalysen so aus, daß sie die Substanzen mit einer gewogenen Menge Kaliumchlorat verbrannten und im entstandenen Gasgemisch den Kohlensäure- und Sauerstoffgehalt bestimmten. Der fehlende Sauerstoff mußte zur Bildung von Wasser gedient haben, das auf diesem Wege indirekt bestimmt wurde.

Auch die Verwendung des Kupferoxyds rührt von GAY-LUSSAC her. Er benutzte es zuerst im Jahre 1815. Kupferoxyd für metalloidfreie Substanzen und Bleichromat für Verbindungen mit einem Gehalt an diesen sind bisher nicht durch Platin,[1] Manganoxyd[2] usw. so wenig, wie das Glasrohr durch die Platinröhre zu verdrängen gewesen. Dabei sind die hygroskopischen Eigenschaften des Kupferoxyds ziemlich bedeutend, so daß man gut tut, es womöglich warm in die Röhren zu füllen, und das chromsaure Blei, dessen wasseranziehende Kraft außerdem nicht geringer[3] ist, hält nach RITTHAUSEN[4] beim Ausglühen an der Luft Kohlenstoff zurück, der nur durch Ausglühen im Sauerstoffstrom verbrannt werden kann. (LIEBIG[5] hatte zuerst eine Mischung von chromsaurem Blei und chromsaurem Kalium empfohlen.)

Bei den Verbrennungen erhält man, wie LIEBIG[6] sich ausspricht, auch bei wasserstofffreien Körpern stets eine gewisse Menge Wasser, und es ist ganz außerordentlich schwierig und war damals nach ihm noch keinem ge-

---

[1] *B.* 9. 1377. — [2] *B.* 21. 3173.
[3] *J. pr. Ch.* 1. 81. 184. — [4] *J. pr. Ch.* 2. 25. 141.
[5] *Anleitg. zur Anal. organ. Körper* Seite 32.
[6] *Ann.* 95. 259.

lungen, eine solche Verbrennung zu machen und das Wasser dabei gänzlich auszuschließen.

Erheischen die Ansprüche an die Analysenergebnisse die allergrößte Genauigkeit, so wird man daher wie MIESCHER[1] verfahren müssen, der bei den Analysen, die er für seine „Untersuchungen über die Lachsmilch", bei denen dieses der Fall war, auszuführen hatte, so verfuhr, daß er die Größe der Fehler bei der C-, H- und N-Bestimmung durch die Analyse bekannter Substanzen, z. B. des Harnstoffs, der Harnsäure, des Acetanilids, Koffeins, eigens bestimmte, und bei den Verbrennungsanalysen auf die Verhinderung des Zutritts von Feuchtigkeit ein besonderes Gewicht gelegt. Die Verbrennung begann immer erst, wenn ein Chlorcalciumrohr, nach dem Durchleiten von Luft aus der Verbrennungsröhre, keine Gewichtszunahme mehr nachweisen ließ (siehe auch weiterhin bei der Bestimmung des Wasserstoffs allein).

Auch ist es eine bekannte Erfahrung, daß die in gewöhnlicher Art ausgeführten Elementaranalysen sehr halogenreicher Substanzen für den Kohlenstoff zu hohe Resultate[2] zu geben pflegen, während bei schwefelreichen[3] oft das Umgekehrte der Fall ist. Wir kommen noch ausführlich darauf zurück, wie dem abzuhelfen ist.

Verfasser verbrennt halogen- und schwefelfreie Körper so, daß er ein beiderseitig offenes Rohr, welches beiderseitig 2—3 cm aus dem Ofen herausragt, mit Kupferoxyd bis zu der Stelle, an welche das Schiffchen kommen soll, von vorne her füllt. An Stelle der mit Gas gespeisten Öfen benutzt jetzt mancher bereits elektrisch geheizte Exemplare. Ihre Abbildung finden wir weiterhin bei der Elementaranalyse stickstoffhaltiger Körper.

Damit sich das Kupferoxyd nicht verschiebt, wird vor und hinter dasselbe eine etwa 1 cm lange Rolle aus Kupferdrahtnetz geschoben, welches das Rohr noch eben passieren kann. Falls der zu verbrennende Körper Stickstoff enthält, wird vorn genügender Platz zum nachherigen Einschieben einer reduzierten Kupferdrahtrolle gelassen. Hinter das festliegende Kupferoxyd kommen zwei nicht zu lange, bequem im Rohre verschiebbare oxydierte Kupferdrahtrollen. Sodann wird das Rohr mit durchbohrten Kautschukstopfen verschlossen, und sein Inhalt im trocknen Sauerstoffstrom ausgeglüht, während vorne ein Chlorcalciumrohr vorgelegt ist, um beim nachherigen Abkühlen den Eintritt feuchter Luft zu vermeiden. Nach dem fast völligen Erkalten werden die beiden hinteren Rollen mit einem frischgeglühten Kupferdraht herausgezogen, das Schiffchen wird eingeschoben, sie werden wieder hinter dasselbe gebracht, und nun beginnt die Verbrennung, nachdem die gewogenen Absorptionsapparate vorgelegt sind. Nach beendeter Verbrennung, die auch im Sauerstoffstrom ausgeführt werden kann, was zuerst BRUNNER[4] vorgeschlagen hat, wird das Wasser, von dem sich ein wenig an beiden Enden des Glasrohrs gesammelt hat, mit warmen Kacheln zum Verdunsten gebracht, und führt der weiter durchgeleitete Sauerstoff nebst dem ihn verdrängenden Luftstrom schließlich meist jede Spur von ihm ins Chlorcalciumrohr.

Im allgemeinen ist es nämlich kaum möglich, die Kondensation von Wasser im Rohre, namentlich vor dem Stopfen zu vermeiden, und das schließ-

---

[1] *A. Pth.* 37. 136. — [2] *M. Ch.* 1881. 111. — [3] *B.* 27. 97.
[4] *Poggend. Ann.* 44. 138.

liche Übertreiben desselben ins Chlorcalciumrohr kann sogar geradezu Schwierigkeiten bereiten. Will man diese Mühen vermeiden, so verfährt man nach WAEGNER[1] so, daß man einen Hohlzylinder aus Silberblech in den aus dem Ofen herausragenden Teil des Verbrennungsrohres legt. Sein Durchmesser sei etwas kleiner als der des Rohres, das Silber rage 1—1,5 cm in den Ofen hinein und bleibe vom Stopfen, welcher den Verschluß des Rohres bildet, 2—3 mm entfert. Bei der hohen Wärmeleitungsfähigkeit gerade des Silbers ist hier die Bildung von Kondenswasser von vornherein so gut wie ausgeschlossen, und ebenso die Befürchtung, daß der Stopfen in Mitleidenschaft gezogen wird, falls sich ein wenig Wasser niederschlägt, und nachträglich durch Anwärmen des Silbers vertrieben werden muß.

Weiter ist zum mitgeteilten Verfahren zu bemerken, daß der in Bomben käufliche Sauerstoff frei von Kohlenstoff ist. Stellt man ihn im Laboratorium aus Kaliumchlorat unter Braunsteinzusatz her, so enthält er stets Kohlenstoff. Sein Gehalt an diesem fällt geringer aus, wenn man den Braunstein vorher ausglüht.

Will man die Luft absolut frei von organischer Substanz haben, so muß man sie nach STAS[2] über glühendes Kupferoxyd leiten und die entstandene Kohlensäure absorbieren. Ein gleiches ist also für selbstbereiteten Sauerstoff bei Ansprüchen an sehr genaue Analysen nötig.

Will man feststellen, ob dem so vorbereiteten Sauerstoff oder der Luft die Kohlensäure völlig entzogen ist, so leitet man eine Probe durch 2prozentige basische Bleiacetatlösung. Diese ist nämlich dem Barytwasser weit überlegen,[3] da sie noch getrübt wird, wo Barytwasser bereits nichts mehr anzeigt.

a) Auffangen des Wassers und der Kohlensäure.

Das Chlorcalciumrohr hat BERZELIUS im Jahre 1814 eingeführt und so zuerst die Wägung des Wassers bei dieser Analysenform ermöglicht. Verfasser hat sich durch eigene Versuche überzeugt, daß ein frisch gefülltes Chlorcalciumrohr von in den üblichen Apparaten getrocknetem Sauerstoff oder getrockneter Luft bei einstündigem Durchleiten einige Dezimilligramme aufnimmt, während übermäßig lange benutzte Röhren in derselben Zeit bis zu einem Milligramm verlieren. CHRISTOMANOS[4] konstatierte, daß beim Durchleiten von 5 Litern gut getrockneter Kohlensäure durch eine mit 40 g chemisch reinem frischen Chlorcalcium gefüllte Röhre nach dem Durchleiten von trockner Luft behufs Austreibens der Kohlensäure keine Gewichtszunahme zu bemerken war. Alsdann wurde die Röhre nach dem Durchleiten von 15 Litern nicht getrockneter Zimmerluft gewogen, und hierauf noch 3 Liter ganz trockner Kohlensäure durchgeleitet, welche letzteren jetzt eine Gewichtszunahme von 0,008 g veranlaßten.

LIEBEN[5] hat zuerst darauf hingewiesen, daß, wenn man zur Verbindung des Verbrennungsrohres mit dem Trockenapparat für Luft und Sauerstoff lange

---

[1] *Z. A.* 44. 117. — [2] *Oevres complètes* 2. 139.
[3] *J. pr. Ch.* 35. 159. — [4] *B.* 27. 2749.
[5] *Ann.* 187. 143, sowie *Ch. Z.* 1904. 36 und *B. Par.* 3. 33. 953.

Kautschukröhren anwendet, die Wirkung in vielen Fällen ungefähr dieselbe ist, wie wenn man das vorher sorgfältig getrocknete Gas durch Wasser leiten würde. Er benutzt deshalb entweder Glas- oder dünne Bleiröhren. Doch hilft man sich im allgemeinen so, daß man die durch die Kautschukschläuche zu verbindenden Vorlegeapparate innerhalb derselben aneinander stoßen läßt, womit deren Einfluß eliminiert ist.

Über die Form der Chlorcalciumröhren ist kaum etwas zu sagen. Statt des zum Aufhängen meist noch üblichen Platindrahts kann man sich ohne jede Gefahr auch eines Aluminiumdrahts bedienen.

An den Kaliapparaten ist seit den Zeiten, wo LIEBIG[1] zuerst eine bestimmte Form für sie angab, recht viel herumprobiert worden, namentlich um sie handlicher zu machen. Aber ihren Hauptzweck, die sichere Absorption des gesamten Kohlendioxyds, erfüllen sie trotzdem noch heute nicht immer. Die Tatsache z. B., daß trotz großer Vorsicht die Verbrennung gewisser organischer Verbindungen, z. B. mancher Nitrokörper so schnell verläuft, daß infolgedessen die Kohlensäure nicht vollständig im Absorptionsapparat zurückgehalten wird, veranlaßte WETZEL,[2] den im Anschluß an den LIEBIGschen von GEISSLER konstruierten Kaliapparat weiter so abzuändern, daß in den drei Absorptionsgefäßen drei bewegliche Trichter angebracht werden. Sie halten 5—10 Gasblasen zurück, die sich zu einer größeren Blase vereinigen, und dann erst ins nächste Absorptionsgefäß übergehen. Dadurch bleibt das Gas wesentlich länger mit der Kalilauge in Berührung, und auch bei wesentlich kürzerer Verbrennungsdauer gibt der Apparat, den WARMBRUNN und QUILITZ, Berlin, liefern, gut stimmende Analysenzahlen.

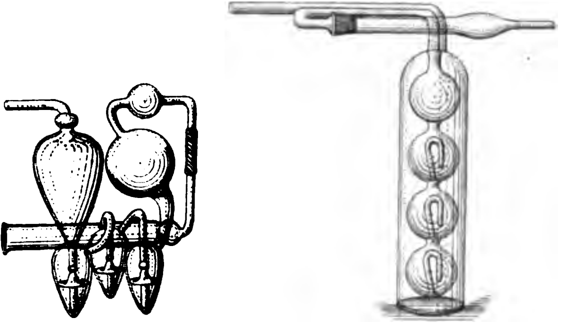


Fig. 141. Kaliapparat nach WETZEL.

Fig. 142. Kaliapparat nach GERHARDT.

Die Absicht, die Apparate bequemer auf die Wage stellen zu können, hat schon seit Jahren dazu geführt, ihnen Zylinderform zu geben. Eine neuere Form, in der sie von GERHARDT in Bonn zu beziehen ist, zeigt folgende zierliche Bauart, bei der das Gewicht ohne Füllung nur 20—25 g beträgt. Hier sind in einem zylindrischen Gefäße vier ein wenig abgeplattete Kugeln aufgehängt, von denen drei je ein hakenförmig gebogenes Röhrchen enthalten, während die vierte nur als Schutz dienen soll. Die Lauge wird in den äußeren Zylinder gefüllt, und die Verbrennungsgase treten ebenfalls zuerst in ihn ein. Die eingefüllte Lauge wird durch die Gase in den Kugeln in die Höhe gedrückt, wodurch diese zu Waschflaschen werden. Auf dem Boden des Zylinders bleibt aber noch eine 1 cm hohe Schicht Lauge stehen, was sehr wesentlich ist. Die Verbrennungsgase müssen nämlich zuerst über diese Schicht wegstreichen und verlieren

[1] *Poggend. Ann.* 21. 1. — [2] *B.* 33. 3394.

schon hier, bevor sie in die zu Waschflaschen ausgebildeten Kugeln gelangen, den größten Teil ihrer Kohlensäure. Dann erst passieren sie die drei Waschflaschen und noch ein Kalirohr. Sollte am Schlusse der Verbrennung die Lauge zurücksteigen, so tritt sie aus den Kugeln wieder in den großen Zylinder, und bei der Größe desselben ist die Gefahr, daß Tropfen mit herausgerissen werden, ausgeschlossen.

Dem Verfasser will es aber scheinen, daß die Tage der Kaliapparate gezählt sind, indem man sich immer mehr den Natronkalkröhren zuwenden wird, die vor ihnen große Vorzüge besitzen, und jetzt schon in der Hüttentechnik bei den zahllosen Kohlenstoffbestimmungen im Eisen ausschließlich angewendet werden, was gewiß ein guter Einführungsgrund für sie auch in den Laboratorien ist. Bredt[1] und Post haben sie zuerst für die Elementaranalyse empfohlen. Sie führen ihre Verbrennungen im offenen Rohr aus, und hinter das erste Natronkalkrohr, das bei ihnen zum Auffangen der Kohlensäure dient, schalten sie ein zweites Natronkalkrohr, welches an seinem Ausgange zur Hälfte mit Chlorcalcium gefüllt ist. Die Anwendung von

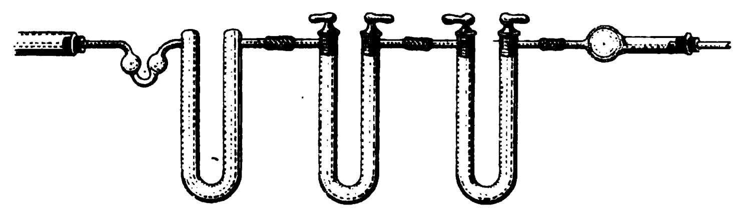


Fig. 143. Chlorcalcium- und Natronkalkrohr nach Bredt und Post.

Natronkalk ermöglicht, worauf sie besonders hinweisen, den Gang der Verbrennung im offenen Rohr leicht und gut zu regulieren, da der von der Kalilauge bewirkte Gegendruck hier fortfällt. Auch hat Natronkalk von Kalilauge den Vorzug größerer Reinlichkeit, und bietet infolgedessen eine erwünschte Sicherheit für die analytischen Wagen besonders bei jüngeren Praktikanten. Außerdem absorbiert frischer Natronkalk die Kohlensäure so vortrefflich, daß auch bei schnellem Gang der Verbrennung das zweite Rohr kaum eine Gewichtszunahme erfährt. Da jedoch bei Verwendung von Natronkalk anstatt der Kalilauge der Indikator für die Schnelligkeit im Gange der Verbrennung fortfällt, so ist an das Chlorcalciumrohr eine kleine Doppelkugel mit gebogenem Zwischenstück angeschmolzen. Ein vor der Verbrennung in dieses Zwischenstück gegebenes Tröpfchen Wasser spielt während derselben in ihm hin und her und zeigt so ihre Schnelligkeit an, womit diesem Übelstand abgeholfen ist. Nach beendeter Analyse wird das Röhrchen natürlich jedesmal entleert. Besondere Sorgfalt ist auf die Auswahl der Natronkalkrohre zu verwenden. Die Glasstopfen, welche als Verschluß dienen, sind zunächst im ungefetteten Zustande auf ihre Dichtigkeit zu prüfen, indem man das Rohr evakuiert, und durch ein zwischengeschaltetes Manometer konstatiert, ob das Vakuum längere Zeit erhalten bleibt. Vor dem Gebrauch des Natronkalkrohrs

[1] *Ann.* 285. 385.

bei der Elementaranalyse wird auch nur die untere Hälfte der Glasstopfen eingefettet, damit kein Fett über den oberen Rand des Apparats hinausdringt. Es empfiehlt sich, das Natronkalkrohr womöglich nach jeder, mindestens nach jeder zweiten Verbrennung neu zu füllen.

b) Beschaffenheit des Kupferoxyds und Bleichromats nebst der Überlegenheit des letzteren in Spezialfällen.

Kupferoxyd pflegt man bei metalloidfreien, Bleichromat muß man bei metalloidhaltigen Substanzen anwenden, weil nur letzteres die Metalloide innerhalb des Verbrennungsrohrs bindet. Substanzen, welche leicht Kohlenoxyd ausgeben, müssen mit besonders langer Kupferoxydschicht verbrannt werden, sonst fallen die Resultate bis 3 Prozent zu niedrig[1] aus. Doch kommen Fälle vor, in denen Kupferoxyd überhaupt nicht genügend oxydierend wirkt, während Bleichromat sich auch dann noch mit Erfolg gebrauchen läßt. Bleichromat ist also dem Kupferoxyd überlegen; ob das aber auch für den sogleich zu besprechenden Kupferoxydasbest gilt, scheint fraglich zu sein.

Fileti[2] gibt an, daß Holt und Baruch beim Verbrennen von Oxybehensäureester 3—4 Prozent Kohlenstoff zu wenig fanden, und er das Gleiche konstatierte, solange er mit Kupferoxyd arbeitete. Als er aber Bleichromat benutzte, erhielt er mit der Theorie stimmende Zahlen. Auch dem Verfasser[3] ist ähnliches zugestoßen. Ebenso fanden Diels und Abderhalden[4] bei der Elementaranalyse der durch Oxydation aus dem Cholesterin entstehenden Säure $C_{20}H_{32}O_3$ und ihres Esters $C_{22}H_{36}O_3$, daß die Verbrennung dieser Substanzen mit Kupferoxyd stets wechselnde Resultate lieferte, und erst die Anwendung von Bleichromat zu übereinstimmenden Werten führte. Eigentümlich war, daß auch die Zahlen für Wasserstoff bei den Verbrennungen mit Bleichromat wesentlich höher lagen, als bei der Analyse mit Kupferoxyd. Es scheint, als ob sich in diesem Falle bei der Verbrennung Kohlenwasserstoffe bilden, welche nur bei der energischen Behandlung mit glühendem Bleichromat völlig verbrannt werden.

Lippmann und Fleissner[5] empfehlen an Stelle des Kupferoxyds **Kupferoxydasbest** zu nehmen. Zu seiner Herstellung tragen sie Zinkstaub in eine Kupfersulfatlösung ein, bis die Flüssigkeit farblos geworden ist, und entfernen den Überschuß des Zinkstaubs durch Kochen mit Schwefelsäure. Das Kupfer fällt noch schwammiger aus, als das mittels Traubenzuckers erhaltbare. Nach dem Trocknen wird es im Mörser zerrieben, und nach einigem Stehen im Exsikkator mit Asbest (siehe im Abschnitt Filtrieren beim Asbestfilter) verrieben. Dieser Kupferasbest wird im Glasrohr durch Glühen erst im Luft- und dann im Sauerstoffstrom oxydiert, und eignet sich alsdann nach ihnen vorzüglich für die Elementaranalyse. Auch Bader und Stohmann[6] geben an, daß sie bei der Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung von schwer verbrennlichen substituierten Naphthylaminsulfosäuren nach der alten Liebigschen

[1] *Ann.* 242. 27 und *B.* 25. 408. — [2] *J. pr. Ch.* 2. 48. 338.
[3] *Sitzungsber. d. Wiener Akad.* 111. II b. 43. — [4] *B.* 36. 3178.
[5] *M. Ch.* 7. 12. — [6] *Ch. Z.* 1903. 663.

Methode keine zufriedenstellenden Resultate erzielen konnten, dagegen gab die Verbrennung mit Kupferoxydasbest durchweg richtige Zahlen. Lippmann und Fleissner umwickeln auch das zu erhitzende Rohr mit Messingdrahtnetz, dessen gute Leitungsfähigkeit für Wärme nur wenige hinuntergestellte Bunsenbrenner für die Verbrennung erfordert, so daß sie an Stelle eines eigentlichen Verbrennungsofens mit einem leichten Gestell aus Eisenblech auskommen. Eine Abbildung dieser Anordnung finden wir weiterhin bei der nun von Bader und Stohmann modifizierten Dumasschen Methode der Stickstoffbestimmung.

Nach Bruce Warren bietet das Bleichromat in der Elementaranalyse die Schwierigkeit, daß es nicht wie das Kupferoxyd vor der Einführung der Substanz durch beliebig starkes Glühen von Feuchtigkeit befreit werden kann. Da es bei zu hoch gesteigerter Temperatur schmilzt, ist nicht ausgeschlossen, daß flüchtige Produkte über dieses Material hinweg unverbrannt die Verbrennungsröhre passieren. Ebenso ist ein Mischen der zu verbrennenden Substanz[1] mit dem Bleichromat nicht vorteilhaft, wenn man sich nachträglich durch den Augenschein überzeugen will, daß kein Kohlenstoff unverbrannt geblieben ist. Ganz ausgeschlossen ist es, wenn man Wert darauf legt, die Asche der verbrannten Substanz zu erhalten. Weiter gestattet die übliche Art der Anwendung von Bleichromat meist nur eine einmalige Verwendung der Verbrennungsröhre. Warren[2] sucht nun die Übelstände zu umgehen, indem er durch Mengen von zerriebenem ausgeglühtem Asbest mit dem fein gepulverten Bleichromat einen **Bleichromatasbest** herstellt, der hernach beim Glühen nicht schmilzt, und empfiehlt folgende Beschickung der Verbrennungsröhre.

Man schließt die eine Öffnung der ca. 80 cm langen Glasröhre mit einem Stopfen und bringt dann eine gut zusammengepreßte Asbestschicht von 8 cm hinein. Hierauf folgen ein Kupferdrahtnetzzylinder von 2,5 cm Länge 20 cm granuliertes Kupferoxyd, wiederum ein Kupferdrahtnetzzylinder von 2,5 cm, der das Kupferoxyd gut abschließt, und ein loser Asbestpfropfen, 0,5 cm lang. Daran schließt sich ein Stopfen von lose aufgerolltem Silberdrahtnetz, 2,5 cm lang, und eine 20 cm lange Schicht der Mischung von Bleichromat mit Asbest. Ein Zylinder aus Silberdrahtnetz schließt das ganze von dem einzuführenden Platin- bzw. Porzellanschiffchen ab. Diese sollen einen Raum von 10 cm beanspruchen. Dahinter kommt schließlich wieder ein Stopfen aus Silberdrahtnetz von 10 cm Länge. Vor der Verbrennung glüht man die Röhre in üblicher Weise unter Durchleiten eines trockenen kohlensäurefreien Luftstroms aus, und zwar erhitzt man zunächst die Kupferspiralen und das Kupferoxyd, dann das Bleichromat und die Stopfen aus Silberdrahtnetz. Nachdem der Inhalt der Röhre etwa 1 Stunde im Glühen erhalten ist, bringt man die Absorptionsapparate an, führt das Schiffchen mit der zu verbrennenden Substanz und den 10 cm langen Zylinder aus Silberdrahtnetz ein und vollzieht die Verbrennung unter Durchleiten von Luft bzw. Sauerstoff in üblicher Weise. Das so beschickte Verbrennungsrohr kann ohne weiteres zu mehreren Operationen dienen. Bei stickstoffhaltigen Substanzen (siehe weiterhin) muß man den ersten Kupferdrahtnetzzylinder zur Zersetzung der Stickoxyde möglichst unoxydiert lassen, bzw. entfernt man einen Teil der vordersten Asbestschicht und ersetzt sie

[1] *Z. A.* 35. 214. — [2] *Ch. N.* 71. 143.

durch blankes Kupfer. Ist die zu verbrennende Substanz stark chlorhaltig (siehe ebenfalls weiterhin), so ersetzt man die 20 cm lange Schicht Kupferoxyd zweckmäßig durch die Asbestbleichromatmischung.

Bestimmung von Wasserstoff allein.

Bei Untersuchung organischer Basen stellte sich für Treadwell[1] die Notwendigkeit sehr genauer Wasserstoffbestimmungen heraus, indem die gewöhnliche Form der Analyse nicht zu brauchbaren Resultaten führte. Obwohl nämlich der Unterschied in der prozentischen Wasserstoffmenge der beiden um ein Wasserstoffatom differierenden in Betracht kommenden Formeln für die Base so bedeutend war, nämlich 1,08 Prozent, daß an einen analytischen Fehler — also ein Zuniedrigfinden des Wasserstoffs um mehr als 1 Prozent — kaum gedacht werden konnte, erschien ihm das Verschwinden von einem Wasserstoffatom im Verhältnis zur Bildungsgleichung der von ihm untersuchten Base doch so auffallend, daß er die Zusammensetzung noch auf einem besonderen Wege kontrollierte. Zu diesem Zwecke wurde in einem mit äußerster Sorgfalt unter Ausschluß jeder Spur Feuchtigkeit angestellten Versuche eine sehr große Menge, nämlich 0,8140 g der Substanz in einem sehr langen Verbrennungsrohr mit Kupferoxyd unter Vorlage von Kupferspiralen in einem langsamen Strome aufs peinlichste getrockneter Kohlensäure verbrannt und das gebildete Waser gewogen. Vor und nach der Verbrennung ließ er den Apparat eine Stunde bei gleichem Tempo des Kohlensäurestroms (2 Blasen per Sekunde) im Gang und überzeugte sich durch das fast absolute Konstantbleiben des Gewichts eines vorgelegten Chlorcalciumrohrs, daß die Kohlensäure und der Apparat wasserfrei waren. Die Zunahme des Kontrollchlorcalciumrohrs betrug nämlich während einer Stunde vor dem Versuch nur ein Dezimilligramm, und während einer Stunde nach dem Versuch ebensoviel.

Später führten Meyer und Hartmann,[2] als es sich bei einer anderen Base ebenfalls um eine völlig scharfe Wasserstoffbestimmung handelte, unter Anwendung von 0,8622 g Substanz die Bestimmung auf dem gleichen Wege mit bestem Erfolge aus. Der Wasserstoffgehalt dieser Base betrug nur 1,69 Prozent.

Elementaranalyse leichtflüchtiger Körper.

Mit leichtflüchtigen Substanzen wird man etwa wie Dobriner[3] verfahren. Er bog für die Analyse des Methylpropyläthers, Siedepunkt 38,9°, eine Glasröhre rechtwinklig um, und zog sie an beiden Enden zu Spitzen aus. Der längere Teil der Röhre war in der Mitte zu einer kleinen Kugel aufgeblasen. Nachdem die eine Spitze der Röhre zugeschmolzen war, wurde das Röhrchen in bekannter Weise mit der nötigen Menge Substanz gefüllt und alsdann auch die zweite Öffnung zugeschmolzen. Der kürzere Teil des Rohrs wurde luftdicht durch einen Gummistopfen geführt und mit diesem das hintere Ende des Verbrennungsrohrs verschlossen. Nachdem ein genügender Teil des Kupferoxyds zum Glühen gebracht war, ward durch vorsichtiges Neigen der rechtwinklig gebogenen Glasröhre ihre im Verbrennungsrohr befindliche Spitze

---

[1] *B.* 14. 1465. — [2] *B.* 27. 428. — [3] *Z. A.* 34. 245.

abgebrochen. Die flüchtige Substanz wurde alsdann vorsichtig abdestilliert und die Verbrennung ging in gewöhnlicher Weise vor sich. Nachdem sie so gut wie beendet war, wurde ein Gummischlauch über den längeren Teil des Röhrchens gezogen und derselbe mit der Sauerstoffzuleitung verbunden. Nach dem Abbrechen der Spitze der Glasröhre innerhalb des Schlauches konnte die Verbrennung durch Zuführung von Sauerstoff und Luft in üblicher Weise beendet werden.

Elementaranalyse schwer verbrennlicher Körper sowie von Salzen und sonstigen Substanzen mit anorganischen Bestandteilen.

Hat man explosive Körper zu verbrennen, so muß man sie mit so viel Kupferoxyd usw. zu mischen suchen, daß die explosive Kraft dadurch bis zur Unschädlichkeit herabgedrückt wird.

Sollten Körper so schwer verbrennliche Kohle hinterlassen, daß ihre Verbrennung selbst im Sauerstoffstrome nicht vollständig gelingt, so wird nach den sich anschließenden Mitteilungen Bruncks eine Beimischung von Kobaltoxyd zur zu verbrennenden Substanz das zuverlässigste Mittel dagegen sein. Dieser[1] hatte nämlich gefunden, daß Kaliumchlorat beim Erhitzen ozonhaltigen Sauerstoff nur entwickelt, wenn ihm indifferente Substanzen beigemischt sind. Das veranlaßte ihn, gewöhnlichen Sauerstoff über erhitzten Braunstein zu leiten, wobei er fand, daß er auch hier ozonisiert wird. Am wirksamsten erwies sich jedoch Kobaltoxyd. „Mengt man feingepulverte Kohle mit Kobaltoxyd recht innig und erhitzt das Gemisch in einer Sauerstoffatmosphäre ganz schwach, so tritt schon bei verhältnismäßig niedriger Temperatur, bevor teerige und ölige Destillationsprodukte auftreten, Entzündung ein, und die Kohle verbrennt glatt ohne jede weitere Wärmezufuhr von außen.“ (Siehe auch weiterhin bei der Bestimmung des Schwefels.) Das Kobaltoxyd des Handels erwies sich im Jahre 1905 stets als schwefelhaltig, Brunck stellte es sich deshalb durch Erhitzen von trockenem Kobaltnitrat selbst her.

Nach älteren Angaben von Demel[2] soll man zum Ziele kommen, wenn man die Substanz im Schiffchen mit der 3—4fachen Gewichtsmenge an vorher ausgeglühtem Platinschwamm oder Platinmohr überdeckt hatte. Nach anderen sollen sich schwer verbrennliche Körper auch oft mit einem Gemisch von Bleichromat und Kaliumpyrochromat verbrennen lassen. Doch stellt man sich nach Schwarz und Pastrovich[3] besser durch Fällen von reinem neutralen Kaliumchromat mit Quecksilberoxydulnitrat Quecksilberchromat dar, welches nach dem nötigen Auswaschen und schließlichem Glühen im Porzellantiegel sehr fein verteiltes reines Chromoxyd zurückläßt, worauf man mit einem Überschuß von diesem die organische Substanz vermischt, deren Verbrennung dadurch ebenfalls gewährleistet werden soll.

Hat man Salze mit anorganischer Base zu verbrennen, so kann diese sowohl Kohlenstoff als auch Kohlensäure zurückhalten. Zur Vermeidung des Übelstandes gibt man für gewöhnlich in das Schiffchen Kaliumpyrochromat, welches beim schließlichen Erhitzen desselben die Kohle verbrennen hilft und die Kohlensäure aus den Alkalien austreibt.

---

[1] *Zeitschr. f. angew. Chemie* 18. 1560. — [2] *B.* 15. 605. — [3] *B.* 13. 1641.

Ein ganz abweichendes Verhalten zeigen manche **Eiweißstoffe.** Während z. B. die Kleberproteinstoffe der Bestimmung ihres Kohlenstoff- und Wasserstoffgehaltes nach der üblichen Methode keine Schwierigkeiten bereiten, liegt dies nach RITTHAUSEN[1] bei anderen Eiweißstoffen und den verschiedenen Formen des Pflanzenkaseins anders. Da diese namhafte Mengen Phosphorsäure oder phosphorsaure Salze enthalten, so bleibt ein Rest an Kohle zurück, welcher von diesen Substanzen durchdrungen oder inkrustiert, selbst bei starker Glühhitze und im Sauerstoffstrome nur sehr schwierig, langsam und unvollständig verbrennt. Um diese und weitere durch das starke Aufblähen der Stoffe während der Verbrennung hervorgerufenen Übelstände zu vermeiden, sucht er durch Beimischung feuerbeständiger und unveränderlicher Substanzen die Verbrennlichkeit dieser Körper in befriedigender Weise zu erreichen. Als brauchbares Mittel erweist sich der phosphorsaure Kalk.

Eine frisch ausgeglühte Menge von völlig reinem phosphorsaurem Kalk wird noch heiß in ein Platinschiffchen lose eingeschüttet (ca. 0,3—0,5 g), dies rasch in ein Glasröhrchen mit gut schließendem Stopfen geschoben und das Ganze nach dem Erkalten des Schiffchens gewogen, auf das Kalksalz schüttet man danach die getrocknete fein gepulverte Proteinsubstanz, deren Gewicht durch abermaliges Wägen bestimmt wird. Man mischt dann im Schiffchen selbst Substanz und phosphorsauren Kalk mittels eines Platindrahtes und ermittelt durch nochmaliges Wägen die Menge des inzwischen angezogenen Wassers, um es bei der Analyse in Rechnung zu bringen. In dieser Mischung verbrennen Eiweiß und Kasein, ohne zu schmelzen und zu schäumen, leicht und vollständig, so daß bei gut geleiteter Operation ein völlig weißer kohlefreier Rückstand bleibt, dessen Gewichtszunahme gleichzeitig die Asche der Substanz sehr genau angibt (darauf kommen wir später beim Veraschen organischer Substanzen ausführlich zurück). In einzelnen Fällen bleiben aber trotz dieser Vorsicht Reste von Kohle zurück. Diese konnten indes leicht und genau dadurch bestimmt werden, daß man den Glührückstand im Schiffchen rasch in einen kleinen Platintiegel schüttete, wog, dann glühte, bis die Kohle völlig verbrannt war und hernach den Gewichtsverlust bestimmte, der jedoch immer nur 0,5 bis höchstens 2 Milligramm betrug und als Kohle berechnet wurde.

Elementaranalyse stickstoffhaltiger Körper auch bei gleichzeitiger Anwesenheit von Halogen.

Stickstoffhaltige Körper verlangen bei der Elementaranalyse besondere Einrichtungen, weil vermieden werden muß, daß außer dem Kohlenstoff und Wasserstoff auch der Stickstoff im oxydierten Zustande entweicht, und in Form etwa von salpetriger Säure von der Kalilauge bzw. dem Natronkalk zurückgehalten wird.

Als Mittel zur Wiederzerlegung der entstandenen Stickstoffsauerstoffverbindungen dienen metallisches Kupfer oder Silber, die man vor Beginn der Analyse in den vorderen Teil des Rohrs gebracht hat, und hier erhitzt. Kupfer ist dem Silber vorzuziehen. Sie zerlegen die übergeleiteten Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs so, daß wieder reiner Stickstoff entsteht,

---

[1] *Eiweißkörper der Getreidearten usw.* Bonn 1872, Seite 272.

der die vorgelegten Absorptionsapparate gewichtsanalytisch nicht zu beeinflussen vermag.

Als metallisches Silber benutzt man ein zusammengerolltes Silberblech, welches in das Verbrennungsrohr bequem hineingeschoben werden kann. Die Kupferspiralen pflegt man aus Kupferdrahtnetz herzustellen. Beide müssen natürlich völlig frei von kohlenstoffhaltigen Substanzen und trocken sein.

Bei den Silberspiralen erreicht man dieses durch Ausglühen allein. Kupferspiralen müssen ebenfalls ausgeglüht werden, sind dann aber oberflächlich vollkommen oxydiert. Ihre infolgedessen nötige nachträgliche Wiederreduktion zum Metall erfolgt bei weitem am besten durch Erhitzen in einem Strom von Kohlenoxydgas. Man bringt hierzu eine Anzahl solcher oxydierten Spiralen in ein Verbrennungsrohr, erhitzt sie im Verbrennungsofen und leitet das Kohlenoxydgas über. Dieses entwickelt man, indem man in einem Kölbchen Oxalsäure mit konzentrierter Schwefelsäure erhitzt. Das Kohlenoxyd entsteht hierbei gemischt mit Kohlensäure

$$\begin{array}{l}COOH\\ |\\ COOH\end{array} - H_2O = CO + CO_2,$$

doch stört die Kohlensäure die Reduktion in keiner Weise, so daß diese Reduktionsmethode nicht unbequemer als die im Wasserstoffstrom ist. Aber diese letztere ist weit weniger zu empfehlen, weil Wasserstoff an metallischem Kupfer adhäriert. Nach SCHWARZ[1] ist es deshalb sogar nötig, mit Wasserstoff reduzierte Kupferspiralen so lange schwach anzuwärmen, bis sie etwas anlaufen; erst hierdurch werden sie wieder wasserstofffrei. Das gleiche kann man aber auch ohne diese erneute Wiederoxydation dadurch erreichen, daß man den Wasserstoff nach beendeter Reduktion durch Kohlensäure verdrängt, und diese noch eine Weile auf das heiße reduzierte Metall wirken läßt.

Die Überlegenheit einer Kupfer- über eine Silberspirale geht z. B. aus den Angaben von ZINCKE und KEGEL[2] hervor, die beobachteten, daß beim Verbrennen von Dichlormalonsäureamid die vorgelegte Silberspirale zur Zersetzung aller Untersalpetrigsäure nicht genügte, und daß infolgedessen der Kohlenstoffgehalt zu hoch gefunden wurde.

Die Notwendigkeit der Vorlage von Kupfer zur Zerlegung etwaigen Stickoxyds ist neuerdings von KLINGEMANN[3] wieder ausführlich dargelegt worden, der direkt die Menge des gebildeten Stickoxyds bestimmt und bei dem Azin $C_{28}H_{16}N_2$ bis zu 8,40 $^0/_0$ der angewandten Substanzmenge gefunden hat.

BAMBERGER[4] fand, daß die Verbrennung der meisten Formazylverbindungen große Sorgfalt erfordert. Wenn man nicht mit viel gepulvertem Kupferoxyd mischt und vor allem eine sehr lange Reduktionsspirale anwendet, wird der Kohlenstoffgehalt 1—1$^1/_2$ $^0/_0$ zu hoch gefunden und in der Absorptionslauge ist salpetrige Säure nachweisbar. Da man ihm zufolge gut tut, die Mischung möglichst sorgfältig im Mörser vorzunehmen, wird bei diesen Substanzen leicht auch zu viel Wasserstoff gefunden.

Als SCHULZE und STEIGER[5] bei der Verbrennung von salpetersaurem Arginin $C_6H_{14}N_4O_2.HNO_3 + {}^1/_2H_2O$ trotz der Vorlage von metallischem

[1] *B.* 13. 559. — [2] *B.* 23. 246. — [3] *B.* 22. 3064.
[4] *B.* 27. 157. — [5] *Z.* 11. 49.

Kupfer den Kohlenstoffgehalt etwas zu hoch, den Stickstoffgehalt aber etwas zu niedrig fanden, legten sie, um zu prüfen, ob etwa Stickoxyd aus dem Verbrennungsrohre austrete, bei einer Wiederholung der Verbrennung, unter Verzicht auf die Kohlenstoffbestimmung, an Stelle des Kaliapparats einen mit Eisenvitriollösung beschickten Kugelapparat vor. Sie konnten aber eine Farbenveränderung der Lösung, welche Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs doch hervorrufen müssen, nicht bemerken. Dagegen zeigte das in der Kugel des Chlorcalciumrohrs kondensierte Wasser ziemlich sark saure Reaktion, was vielleicht auf einen sehr geringen Salpetersäuregehalt desselben hindeutete.

Guareschi und Grande[1] fanden bei der Analyse von Dicyanmethylhydroäthyldioxypyridin sowie bei der Analyse ähnlicher Verbindungen stets zu niedrige Zahlen für Kohlenstoff und Wasserstoff, wenn nicht langsam genug verbrannt wurde. Bei näherer Prüfung erwies sich der aufgefangene Stickstoff in einigen solchen Fällen brennbar, was darauf zurückzuführen war, daß sich bei diesen Verbrennungen im Anfange gasförmige Kohlenwasserstoffe entwickelten, welche mit in den Stickstoffsammler übergingen, also bei der Elementaranalyse den Verlust an Kohlenstoff und Wasserstoff bewirkt hatten. Es handelte sich um Methan und Äthan sowie Äthylen und Propylen. Zur Vermeidung des Übelstandes verbrannten sie mit sehr langer glühender Kupferoxydschicht, hätten aber wohl besser Bleichromat benutzt. Haas[2] fand bei der Analyse von Biresorcyl-m-phenylendiamin bis 13,26 % statt 7,95 % Stickstoff, und die Untersuchung ergab, daß der Überschuß aus Methan bestand. Dagegen vollzieht sich die Verbrennung der salzsauren Salze solcher Basen mit Bleichromat tadellos und liefert vorzüglich stimmende Zahlen (siehe jedoch deshalb auch weiterhin beim Stickstoff).

Hier anzufügen ist, daß, wenn auch sehr selten, so doch Fälle vorkommen, in denen diese Form der Elementaranalyse überhaupt versagt. So fanden Bieringer und Busch,[3] daß die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen bei sämtlichen von ihnen untersuchten benzoylierten Hydrazokörpern auf dem gewöhnlichen Wege trotz vielfacher Versuche stets zu hohe Werte ergaben, weil die Bildung von höheren Oxydationsstufen des Stickstoffs in keiner Weise zu vermeiden war. Sie mußten sich darauf beschränken, die Bestimmung des Kohlenstoffs auf nassem Wege nach Messinger vorzunehmen. (Wir finden diese Methode weiterhin.) Indessen war auch bei dieser Methode die Bildung von Salpetersäure, neben geringen Mengen salpetriger Säure nicht zu vermeiden. Sie erhielten erst brauchbare Resultate, als sie zur Absorption der letzteren direkt hinter dem Kolben, in welchem die Substanz mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure oxydiert wurde, einen mit Wasser gefüllten Liebigschen Kugelapparat einschalteten.

Auch mehrfach nitrierte Körper sind natürlich schwer zu verbrennen, zumal wenn sie gleichzeitig halogenhaltig sind. Kopfer[4] hat in seiner ausgezeichneten Arbeit über die Elementaranalyse, deren Lektüre sehr zu empfehlen ist, auch diesen Fall ausführlich in Betracht gezogen. Er führte seine Verbrennungen im Sauerstoffstrom in Gegenwart von Platinasbest aus und stellte sich[5] seinen Platinasbest so dar, daß er Platinschwarz mit einer genügenden

---

[1] *Z. A.* 41. 386. — [2] *J. Ch.* 1906. 574. — [3] *B.* 35. 1967. — [4] *Z. A.* 17. 35 (1878).
[5] *Z. A.* 17. 11.

Quantität feinzerteiltem wolligen Asbest (siehe im Abschnitt Filtrieren beim Asbestfilter) in ein Präparatenglas brachte, und nach eingesetztem Glasstopfen tüchtig umschüttelte. Die dunkelgraue Masse bietet, ohne viel Platin zu enthalten, eine sehr große metallische Oberfläche, und behält bei noch so langer Benutzung unverändert ihre Wirksamkeit. Er hatte infolge der Kontaktwirkung des Platins ganz besonders unter auftretenden Stickstoffsauerstoffverbindungen zu leiden. Man ist aber, wie er bewiesen hat, imstande, sie völlig zu absorbieren, und zwar mittels nicht zu stark erhitzten Bleisuperoxyds.

$$N_2O_4 + PbO_2 = 2\,PbNO_3.$$

Es bildet sich hier also aus ihnen salpetersaures Blei, während etwaige gleichzeitig vorhandene Halogene in Form von Chlorblei gebunden bleiben. Das Prinzip der Methode ist somit dem vorangehenden vollständig entgegengesetzt. Während dort die Stickstoffsauerstoffverbindungen wieder zu Stickstoff reduziert werden, werden sie hier zur Salpetersäure weiter oxydiert. Hierzu ist zu bemerken, daß Bleisuperoxyd eine ziemlich hygroskopische Substanz ist, welche einmal absorbiertes Wasser nur schwer entweichen läßt. Weiter muß das Superoxyd durchaus frei von Bleioxyd sein, denn dieses absorbiert bei höherer Temperatur Kohlensäure, so daß hierdurch die Analyse ein bedeutendes Manko an ihr ergibt. Zur Ausschließung dieser Fehlerquelle ist das Bleisuperoxyd daher in der Röhre mindestens eine Stunde bei erhöhter Temperatur mit Kohlensäure zu behandeln, die hernach wieder durch Luft verdrängt werden muß. Die beste Temperatur für die vom Superoxyd verlangte Absorptionswirkung für Stickstoffsauerstoffverbindungen liegt bei 150—180°, und deshalb empfiehlt es sich, den das Bleisuperoxyd enthaltenden Teil der Röhre aus dem eigentlichen Verbrennungsofen herausragen

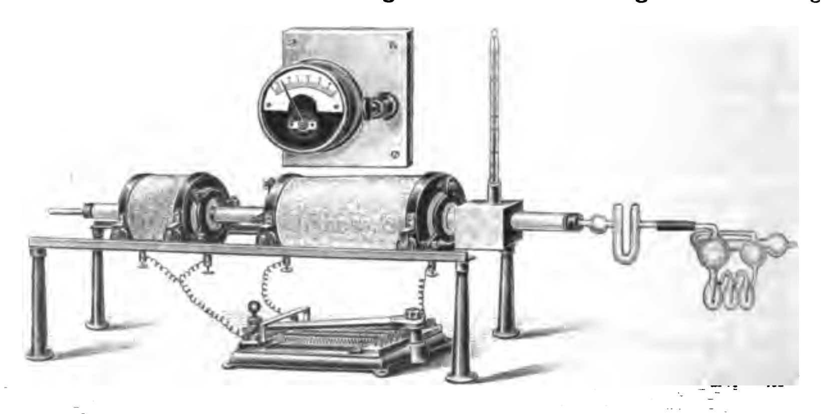


Fig. 144. Auffangen der Stickoxyde in Form von salpetersaurem Blei.

zu lassen, und ihn durch einen geeigneten Trockenschrank auf dieser Temperatur zu erhalten.[1] Aus einer Analyse des gewiß nicht leicht mit Sicherheit zu analysierenden Dinitrotrichlortoluols $C_6Cl_3.(NO_2)_2.CH_3$ durch KOPFER, wobei er an Kohlenstoff statt 29,42 %, 29,37 % und an Wasserstoff statt 1,02 %, 1,03 % erhielt, sehen wir, welch vorzügliche Resultate die Methode liefert.

[1] Siehe auch *B.* 27. 2807.

Wir bilden in Fig. 144 die Art der Anordnung der Apparate für diesen Zweck, wie sie KONEK[1] veröffentlicht hat, ab, und sehen den eingangs bereits erwähnten elektrisch beheizten Verbrennungsofen nebst dem mit Bleisuperoxyd zum Festhalten der Stickoxyde beschickten Luftbad, welches das aus dem Verbrennungsofen herausragende Stück des Verbrennungsrohrs auf der geeigneten Temperatur hält. Eine etwas abweichende Einrichtung des elektrischen Ofens haben MORSE und GRAY[2] angegeben.

Elementaranalyse halogenhaltiger Körper.

Halogenhaltige Substanzen müssen mit Bleichromat (siehe hierüber Näheres Seite 279) verbrannt werden, weil Kupferoxyd Veranlassung zur Entstehung von leichtflüchtigen Kupferhalogenüren gibt.

Zur völligen Bindung der Halogene innerhalb des Verbrennungsrohrs ist außerdem die Vorlage einer Silberspirale nötig.

Die Anwendung der Silberspirale rührt von KRAUT[3] her, der sie im Jahre 1863 empfohlen hat. Werden chlor-, brom- oder jodhaltige Substanzen mit gekörntem Kupferoxyd unter nachherigem Überleiten von Sauerstoff und bei vorgelegtem Kupfer verbrannt, so können, wie er ausführte, die Resultate der Analyse durch zwei Fehlerquellen unrichtig werden, indem erstens Kupferhalogenür in die vorgelegten Apparate übergeführt werden kann, und zweitens bei zu lange fortgesetztem Überleiten von Sauerstoff eine Entwicklung und Fortführung von Halogen aus dem zuerst gebildeten Kupferhalogen eintritt. Er empfahl zur Beseitigung beider Fehlerquellen also in jenem Jahre das Kupfer bis auf etwa 5 Zoll von der Öffnung des Rohrs zurückzuschieben, und in den dadurch gewonnenen Raum ein aufgerolltes Silberblech einzuführen. Das Silberblech bedarf erst nach wiederholtem Gebrauch einer Dehalogenierung im Wasserstoffstrom. Seine Methode hat eine Verbesserung nicht mehr erfahren.

Bei der Verbrennung der Jodbenzoesäure[4] erwies sich sogar die Vorlage mehrerer Silberspiralen notwendig, da sonst, selbst bei Anwendung einer sehr langen Schicht von Bleichromat, freies Jod überging.

Im Jahre 1862, also vor der Zeit der KEKULÉschen Benzoltheorie, äußerte sich GORUP-BESANEZ[5] speziell über das **Verbrennen bromhaltiger Substanzen** in folgender noch heute wohl zu beachtender Art. In den analytischen Handbüchern wird zur Verbrennung chlor- oder bromhaltiger organischer Substanzen die Anwendung von chromsaurem Blei empfohlen. Im übrigen soll die Verbrennung wie gewöhnlich geleitet werden. (Das Vorlegen der Silberspirale empfahl ja KRAUT erst 1863.) Es unterliegt keinem Zweifel, daß diese Methode in vielen Fällen sicher zum Ziele führen kann. Namentlich gilt das von chlorhaltigen Substanzen, von denen ja eine außerordentliche Zahl nach dieser Methode mit bestem Erfolge analysiert worden ist. Auch folgt es aus der Tatsache, daß in den zahlreichen Abhandlungen über bromhaltige organische Stoffe sich keinerlei Andeutungen über ein abweichendes analytisches Verfahren derselben finden. Daraus muß man wohl schließen, daß die Methode auch für viele bromhaltige Stoffe anwendbar ist. Daß sie

[1] *Ch. Z.* 1904. 1126. — [2] *Am. Ch.* 1906. 451. — [3] *Z. A.* 2. 242.
[4] *B.* 25. 2632. — [5] *Z. A.* 1. 437.

es aber nicht für alle ist, davon mußte sich GORUP-BESANEZ mit Verlust an Zeit und Material beim Studium des Dibromtyrosins überzeugen und dieses ward die Veranlassung seiner obigen Äußerungen. Gerade so wie GORUP-BESANEZ ging es einem Schüler des Verfassers[1] im Jahre 1904 bei der Elementaranalyse von Tribromphenol. Auch er fand bei dessen Analyse, wo es sich wie beim Dibromtyrosin um einen aromatischen Körper handelte, beim Verbrennen mittels Bleichromats ca. 40 Jahre nach GORUP-BESANEZ bis 10 $^0/_0$ Kohlenstoff zu wenig.

GORUP-BESANEZ kam zur Annahme, daß der Grund des Mißerfolges seiner Analysen nur darin liegen könne, daß der bromhaltige Körper sehr bald zum Entstehen von Bromblei Veranlassung gibt, welches, sofort schmelzend, unverbrannte Kohle einschließt und dadurch der Verbrennung entzieht. Als Beweis glühte er Bleichromat, innig gemengt mit etwas Dibromtyrosin, anhaltend in einem Porzellantiegel. Die Schmelze löste sich sowohl in heißer Salzsäure als auch in Kalilauge mit Hinterlassung eines nicht unbedeutenden kohligen Rückstandes. So hoffte er denn zum Ziele zu kommen, wenn er den bromhaltigen Körper gewissermaßen nicht selbst, sondern nur seine Destillationsprodukte verbrannte, nachdem das Brom in irgend einer Weise zurückgehalten war, und er erhielt wirklich vortrefflich stimmende Zahlen für den Kohlenstoff, als er die feingepulverte Substanz mit etwa der gleichen Gewichtsmenge scharf getrockneten Bleioxyds in einem Porzellanschiffchen verbrannte. Die Stelle, an der das Schiffchen liegt, soll man nach ihm sehr vorsichtig und allmählich erwärmen. Alles Verbrennliche destilliert nach ihm ab, gelangt gasförmig in den vorliegenden Teil des Rohrs und wird hier verbrannt. Im Schiffchen bleibt nach seinen Erfahrungen nichts wie ein Gemenge von Bromblei und Bleioxyd. Der Wasserstoff wird, wie er sagt, bei diesem Verfahren aus leicht einzusehendem Grunde etwas hoch gefunden. Da sich auch nach dem Jahre 1863 verhältnismäßig wenig Klagen über Schwierigkeiten beim Analysieren stark bromhaltiger Substanzen in der Literatur finden, werden die Verhältnisse wohl so liegen, daß stark bromhaltige aliphatische Körper sich größtenteils fehlerlos mit Bleichromat verbrennen lassen, während man bei aromatischen Substanzen, wenn die Elementaranalyse Schwierigkeiten machte, sich meist mit Brombestimmungen begnügt haben wird. Der Zusatz von Bleioxyd führte übrigens beim Tribromphenol auch nicht zum Ziele, der gefundene Kohlenstoffgehalt blieb andauernd zwei und mehr Prozent zu niedrig. Wir wandten uns deshalb der vorangehend erörterten KOPFERschen Methode zu. Zwar berichten im Jahre 1879 BEILSTEIN und KURBATOW[2] betreffs der Analyse des zur aromatischen Reihe gehörigen Körpers $C_{12}H_8Cl_2N_2S_3$, daß sie ihn und ihm nahestehende Derivate nach KOPFER — sogar unter Zusatz von Bleichromat — verbrannt haben, trotzdem aber speziell bei der genannten Verbindung statt 41,5 nur 40,2 $^0/_0$ Kohlenstoff zu erhalten vermochten. (Bei Verbrennungen mit Kupferoxyd oder Bleichromat allein waren ihre Verluste allerdings noch viel bedeutender gewesen.) Wir erhielten jedoch trotzdem nach dem genannten Verfahren beim Tribromphenol ausgezeichnete Resultate. Unsere Art zu arbeiten war die, daß wir vor das Platinschiffchen eine ca. 12 cm lange Schicht von 8prozentigem Platinasbest zwischen Asbeststopfen und dann eine längere Silberspirale

---

[1] *B.* 38. 3297. — [2] *Ann.* 197. 80.

brachten. Hinter dem Schiffchen lag eine ca. 5 cm lange Platinrolle, an die sich ebenfalls eine etwas längere Silberspirale schloß. Die Verbrennung vollzog sich tadellos im Sauerstoffstrom.

Daß man auch auf ähnliche Schwierigkeiten bei der **Elementaranalyse chlorhaltiger Körper,** welche zugleich Stickstoff enthalten, stoßen kann, ersehen wir aus folgendem. KORTEN und SCHOLL[1] mischten zum Zwecke der Verbrennung das Phenylchlormethylketoxim $C_6H_5 - C\begin{smallmatrix}\diagup CH_2Cl \\ \diagdown N.OH\end{smallmatrix}$, welches wenig über seinen Schmelzpunkt erhitzt, sich unter plötzlicher Gasentwicklung zersetzt, anfänglich mit Bleichromat. Dabei wurden bei etwa 20 Verbrennungen die verschiedensten Werte für Kohlenstoff, mitunter zu viel, meist aber bedeutend zu wenig gefunden. Das Zuviel erklärt sich dadurch, daß[2] beim Verbrennen von mit Bleichromat gemischten stickstoffhaltigen Substanzen Stickstoffoxyde in größerer Menge als bei Anwendung von Kupferoxyd entstehen. Für das häufigere Zuwenig an Kohlendioxyd fanden sie lange keine Erklärung. Da aber die Fehler in die üblichen Grenzen zurückgingen, sobald sie, bei im übrigen gleicher Anordnung — vorgelegtem körnigen Bleichromat und langer Kupferspirale — die Substanz statt mit Bleichromat, mit Kupferoxyd gemischt verbrannten, so war die Ursache des ursprünglichen Mißerfolges, daß das aus der Mischung der Substanz mit Bleichromat gebildete Chlorblei im geschmolzenen Zustande den abgeschiedenen Kohlenstoff umhüllte und ihn dadurch der weiteren Verbrennung entzog, ganz ähnlich wie es also GORUP-BESANEZ[3] beim Verbrennen des Dibromtyrosins beobachtet hatte.

ROSENHEIM und LÖWENSTAMM[4] bereitete die Kohlenstoffbestimmung in den stark antimom- und chlorhaltigen Doppelverbindungen des Antimonpentachlorids mit organischen Körpern, über die wir näheres im Abschnitt „Darstellung von Salzen" finden werden, große, zum Teil unüberwindliche Schwierigkeiten. Obgleich alle möglichen Variationen bei der Anordnung der Verbrennungen angewendet wurden, schwankten die erhaltenen Werte häufig innerhalb sehr weiter Grenzen, so daß auf die Kohlenstoffbestimmung meistens verzichtet und der organische Bestandteil aus der Differenz bestimmt werden mußte. Die Anwendung von Natriumsuperoxyd würde hier wohl zum Ziele führen.

Elementaranalyse schwefelhaltiger Körper.

Schwefelhaltige Körper müssen ebenso wie halogenierte Substanzen mit Bleichromat verbrannt werden. Infolge der Bildung von schwefelsaurem Blei ist man dadurch vor dem Entweichen des Schwefels in Form von schwefliger Säure aus dem Rohr gesichert.

Wir wollen hier jetzt noch zwei Methoden der Elementaranalyse anschließen, von denen die DENNSTEDTsche eine von den in den meisten Laboratorien vorhandenen Apparaten abweichende Apparatur verlangt, und die DEIGLMAYRsche möglichst selbsttätig arbeiten soll, so daß der die Elementaranalyse Ausführende nicht dauernd von ihr in Anspruch genommen wird.

[1] *B.* 34. 1904. — [2] *Fresenius quant. Analyse.* 6. Aufl. 2. 47. — [3] *Z. A.* 1. 438.
[4] *B.* 35. 1124.

Verfahren mit platiniertem Quarz oder Platinlocken nach Dennstedt.

DENNSTEDT[1] hat in einem eigenen Büchelchen alles zur Ausführung seiner Art der Elementaranalyse Notwendige beschrieben. Die Anschaffung des Büchelchens ist, wenn man nach der Methode arbeiten will, durchaus nötig. Das Verfahren wird von ihm ununterbrochen hinsichtlich einzelner Teile verbessert. Er hat im November 1905[2] gewisse Vorprüfungen der Substanzen für seine Methode angegeben, und im Februar 1906 die von anderer Seite aufgefundenen Fehlerquellen der Methode[3] als vermeintliche zurückgewiesen. Wie er bewiesen hat, ist die Hitze der üblichen Verbrennungsöfen für Elementaranalysen nicht nötig, sondern man kann mit einem durch 2—3 Bunsenbrenner erhitzten Rohr auskommen, wenn sich in diesem als Sauerstoffüberträger platinierter Quarz, an dessen Stelle auch dünnes in Form einer Locke aufgerolltes Platinblech treten kann, befindet, und dafür gesorgt wird, daß während der Verbrennung stets genügend Sauerstoff im Rohr vorhanden ist.

Im Rohre kann man auch die Bestimmung von Chlor und Brom ausführen, indem man diese Halogene durch heißes Bleisuperoxyd, das sich vorn im Rohre in einem Schiffchen befindet, absorbieren läßt. Durch Behandeln mit Kalilauge geht das Halogen hernach quantitativ in die wässerige Lösung über. Jod absorbiert man mittels molekularen Silbers. Weiter bindet das Bleisuperoxyd Schwefel quantitativ in Form von Bleisulfat.

Auch hat er sein Verfahren zu einer Schnellmethode[4] ausgebildet.

Verfahren zur selbsttätigen Regulierung der Kohlensäure- oder Stickstoffentwicklung bei Elementaranalysen nach Deiglmayr.

Die bei der bisherigen Elementaranalyse nötige ununterbrochene Beaufsichtigung der Apparatur sucht DEIGLMAYR[5] in neuester Zeit durch eine selbsttätige Regulierung der Gasentwicklung im Rohr auf das möglichste Mindestmaß zurückzuführen. Wir lassen die nach weiterer Durchbildung vielleicht zu allgemeiner Brauchbarkeit nicht ungeeignete Methode hier folgen. Ist doch auch MESSINGERS Verfahren zur Kohlenstoffbestimmung auf nassem Wege erst nach jahrelanger Arbeit zu einer so gut wie allgemein brauchbaren Methode geworden und zur Anerkennung gelangt.

Vor dem Verbrennungsofen zu sitzen, um eine Gasflamme auszudrehen oder anzuzünden, und die Kohlensäurebläschen im Kaliapparat zu zählen, dürfte wohl, wie DEIGLMAYR mit Recht sagt, eine der uninteressantesten Beschäftigungen im Laboratorium sein. Deshalb hat er sich bemüht, ein einfaches Verfahren auszuarbeiten, welches ermöglicht, den Verbrennungsprozeß größtenteils ohne Beisein des Chemikers vor sich gehen zu lassen, wobei er vorausschickt, daß mit der Einschaltung seines Apparrtes, der von Dr. BENDER und Dr. HOBEIN, München, zu beziehen ist, keine Neuanschaffung eines besonderen Ofens verbunden ist, sondern daß lediglich die Gasröhre, welche die Flammen trägt, durch einen Gummistopfen, der zweckmäßig vorher mit Glycerin eingerieben worden ist, in zwei Teile geteilt wird, damit das Gas von beiden Seiten — nicht wie sonst üblich, nur von einer Seite — aus zugeführt werden kann. Daher vermag man den Ofen nach Belieben mit oder ohne Einschaltung des „Verbrennungsautomaten" zu benutzen. Sein Apparat bezweckt nun, vermittelst einer genau gewählten und erprobten Kapillare einerseits den Übertritt der Kohlensäure oder des Stickstoffs in die Absorptionsapparate nur in dem zulässigen Tempo zu gestatten, andererseits bei zu stürmisch werden wollender Entwicklung der genannten Ver-

[1] *Anleitung zur vereinfachten Elementaranalyse.* Hamburg 1903. — [2] *B.* 38. 3729.
[3] *Z. A.* 45. 26.
[4] *Ch. Z.* 1905. 52, siehe auch *Zeitschr. f. angew. Chemie* 1905. 1185 und ausführlich 1906. 517.
[5] *Ch. Z.* 1902. 520 und *B.* 35. 1978.

brennungsprodukte die Gasflammen unterhalb der zu verbrennenden Substanzen zum teilweisen oder vollständigen Erlöschen zu bringen, womit die oft kaum zu verhindernde Gefahr der zu raschen Verbrennung beseitigt und die Anwesenheit des Chemikers unnötig wird.

Er wird bei Kohlenstoffbestimmungen zwischen dem Chlorcalciumrohr und dem Kaliapparat eingeschaltet und besteht aus einem kommunizierenden Röhrenpaar, an dessen kürzeren Schenkel *a* ein Glasrohr angeschmolzen ist. Letzteres ist an einer Stelle *b* verengt. Dem in seinem oberen Teile erweiterten zweiten Schenkel *c* wird der Gasstrom für den Teil der Brenner, die unterhalb der zu verbrennenden Substanz sich befinden, durch ein durch einen Stopfen gehendes Rohr *d* zugeführt und dann gleich wieder durch ein an demselben Schenkel oben angebrachtes Rohr *e* abgeleitet. In dem kommunizierenden Röhrenpaar befindet sich die zum Absperren geeignete Flüssigkeit — Quecksilber —, und zwar wird so viel von letzterem eingeführt, bis das Niveau gerade bis an die Stelle reicht, an der das Glasrohr mit der Kapillare an den einen Schenkel *f* angeschmolzen ist.

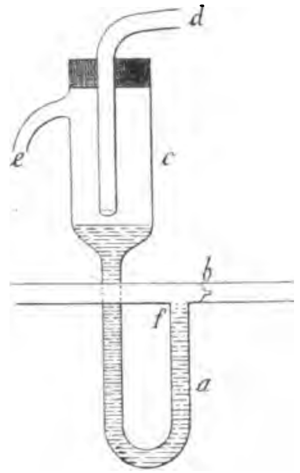


Fig. 145. Verbrennungsautomat nach DEIGLMAYR.

Nachdem der Teil der Röhre, in dem sich das Kupferoxyd ohne Substanz befindet, bis zur Rotglut erhitzt ist, öffnet man denjenigen Hahn, der das Gas durch den Regulator zu den Flammen führt, die unterhalb des mit der Substanz vermischten Kupferoxyds sich befinden, und zwar werden bei geschlossenen Kacheln sämtliche Flammen zum Entzünden gebracht. Somit beginnt die Verbrennung, und es wird bald mehr Kohlensäure bzw. Stickstoff entwickelt werden, als durch die feine Kapillare hindurch kann. In diesem Moment aber entsteht vor der Kapillare ein Druck, durch welchen die Quecksilbersäule in dem einen Schenkel herabgedrückt wird. In dem anderen Schenkel aber steigt sie und verschließt somit die Öffnung des Glasrohrs *d*, das — wie beschrieben — vermittelst des Stopfens in den weiteren Schenkel eingeführt ist und somit kein Gas mehr zu den Flammen unterhalb der Substanz läßt. (Das Glasrohr *d* wird so nahe an das Quecksilberniveau eingestellt, daß der geringste Druck bereits die Gaszufuhr abschneidet, da ja die Hitze an sich einige Zeit weiter wirkt.) In demselben Augenblick erlöschen diese Flammen, um nach einiger Zeit, wenn der Druck, also die Kohlensäure- oder Stickstoffentwicklung nachgelassen hat, sich wieder von selbst zu entzünden, da die Flammen unterhalb des Kupferoxyds ohne Substanz stets brennen und so durch Überschlag die Entzündung veranlassen. Die Verbrennung geht nun ganz von selbst vor sich, die Flammen wechseln in ihrer Größe, sie erlöschen und entzünden sich je nach Bedarf. Bei schlechten Brennern, die leicht ein Durchschlagen der Flammen verursachen, setzt man über jeden Brenner ein kleines Drahtnetz. Es ist bei diesem Verfahren zweckmäßig, die Verbrennung zunächst im geschlossenen Rohre — also ohne Luft- oder Sauerstoffdurchleitung — vorzunehmen und erst, wenn die Verbrennung der Hauptsache nach bereits vor sich gegangen ist, was durchschnittlich nach einer halben Stunde der Fall ist, den Sauerstoffhahn zu öffnen. Man hat demnach außer der Wägung folgende Handlungen zu vollführen: 1. Öffnen des Hahnes, welcher das Gas zu dem Kupferoxyd ohne Substanz führt und darauf Einstellen des Glasrohrs *d* bis nahe an das Quecksilberniveau. 2. Nach einer Viertelstunde begibt man sich wieder zum Ofen, überzeugt sich, daß das Kupferoxyd zur Rotglut erhitzt ist, und öffnet den Hahn, der das Gas zum Regulator ausströmen läßt. 3. Nach ca. einer halben Stunde sieht man nach, ob die Verbrennung der Hauptsache nach beendet ist und öffnet dann den Sauerstoffhahn. 4. Nach weiteren ca. 20 Minuten Öffnen des Lufthahnes.

Bei Bestimmungen des Stickstoffs nach DUMAS, bei denen also vor der Verbrennung die Luft vermittelst Kohlensäure verdrängt werden muß, wird an den Schlauch, der von dem Regulator zu den Flammen führt, eine Abzweigung angebracht, die zu den Brennern führt, die den Magnesit erhitzen sollen. Wird nun zu viel Kohlen-

säure entwickelt, so wird ebenfalls die Zufuhr des Gases durch das Quecksilber vermindert, die Hitze kleiner, die Kohlensäureentwicklung geringer. Da hierbei die Flammen auch zum Erlöschen kommen können, führt man in den Stopfen des Regulators neben der Glasröhre *d* eine weitere ausgezogene Glasröhre ein, die — falls das Quecksilber das Gas unten abschließt — so viel Gas dem Brenner zuführt, daß derselbe nicht zum vollständigen Erlöschen gelangt. Nachdem die Kohlensäureentwicklung ca. 20 Minuten gedauert hat, begibt man sich wieder zum Ofen, um den Hahn zu öffnen, der das Gas durch den Regulator führt, und verfährt ähnlich wie oben. Die Verbrennungen, die mit Hilfe des Apparats gemacht wurden, ergaben z. B. folgendes Resultat, wobei während des Prozesses niemals ein Hahn des Gasofens auf- oder ausgedreht wurde und der Prozeß teilweise während der Mittagszeit vollständig unbeaufsichtigt vor sich ging:

Benzoin.	Ber.	C 79,24		H 5,67	
	Gef.	C 79,05	79,16	H 5,65	5,67
Weinsäure.	Ber.	C 32,0		H 4,0	
	Gef.	C 32,2		H 4,08	
Acetanilid.	Ber.	N 10,37			
	Gef.	N 10,45			

Bei festen Substanzen von nicht zu niederem Schmelzpunkte wird man erfahrungsgemäß die Verbrennung vollständig selbsttätig vor sich gehen lassen können. Hingegen wird man bei niedrig siedenden Flüssigkeiten die Methode, bei der ja gleich zu Anfang sämtliche Flammen entzündet werden, nicht so allgemein gebrauchen können. So hat Deiglmayr versucht, Toluol zu verbrennen, wobei er erst ein befriedigendes Resultat erhielt, als er die Flammen, die vor der Substanz stehen, längere Zeit wirken ließ und nun langsam die nächsten Flammen entzündete. Doch soll gerade die Einschaltung des Apparats in letzterem Falle großen Vorteil bieten, da man durch das Sinken der Quecksilbersäule zur rechten Zeit auf die zu schnelle Verbrennung aufmerksam gemacht wird, er gewissermaßen die Verbrennungsgeschwindigkeit abzulesen gestattet. Auch muß beachtet werden, daß bei sublimierenden Substanzen notwendigerweise stets eine starke Flamme am Ende des Rohrs zu brennen hat, um einen kleinen Teil dieses Rohrstücks zur Verhinderung des Zurücksublimierens zu erhitzen. Außerdem ist es zweckmäßig, die Substanz mit möglichst viel Kupferoxyd zu vermischen, um einigermaßen Verteilung zu erzielen. Weiter ist ein Verbrennungsrohr nur bester Qualität, also von Jenaer Glas, zu verwenden, da bei dem vorhandenen Druck sonst ein Aufblähen des Rohrs eintreten könnte.

Der Tatsache, daß die Ansichten über die Verbrennungsgeschwindigkeit der Analysen sehr verschieden sind, kann man dadurch Rechnung tragen, daß man an die Stelle der Kapillare einen Glashahn bringt. Damit ist die Möglichkeit geboten, die Größe der Öffnung selbst zu wählen. Dieses bietet weiter den nicht zu unterschätzenden Vorteil, daß man bei Stickstoffbestimmungen durch Veränderung der Öffnung das Austreiben der Luft mittels Kohlensäure viel schneller vor sich gehen lassen kann als bei Verwendung der Kapillare, die die Gasblasen nur fast sekundenweise durchläßt. Auch muß bei Gebrauch des anfangs erwähnten Apparats sehr darauf geachtet werden, daß nicht durch unachtsame Handhabung die Kapillare durch Quecksilber z. B. verstopft wird, und aus den genannten Gründen ist die mit Glashahn versehene, ebenfalls bei Dr. Bender & Dr. Hobein erhältliche Variante vielleicht vorzuziehen.

Die Methode ermöglicht auch die gleichzeitige Ausführung mehrerer Verbrennungen nebeneinander.

Kohlenstoffbestimmung auf nassem Wege.

a) Mittels chromsäurehaltiger Schwefelsäure.

Bei der Besprechung der verschiedenen Ausführungsweisen der Elementaranalyse trafen wir im vorangehenden schon auf Bestrebungen, diese für Geübte schließlich rein banausische Tätigkeit möglichst abzukürzen. Der Erfolg

ist in den fünfzig Jahren etwa, die man sich darum bemüht, kein bedeutender gewesen, und wie sich DEIGLMAYRS Versuche auf diesem Gebiete bewähren, bleibt abzuwarten.

Doch ist die quantitative Bestimmung des Kohlenstoffs wenigstens in allen nicht gar zu flüchtigen und zu leicht sublimierenden Substanzen auf nassem Wege inzwischen von MESSINGER zu einer durchaus brauchbaren, weit weniger Aufmerksamkeit als die Elementaranalyse erfordernden Methode ausgebildet worden. Die Möglichkeit der Durchführung allerschwierigster Oxydationen auf nassem Wege folgt aus den schon lange gemachten Angaben von ROGER,[1] denen zufolge ein Gemisch von Kaliumpyrochromat und Schwefelsäure bei 180 bis 230° sogar feingepulverten Diamant zu Kohlensäure verbrennt. 7 Jahre später beschrieb BRUNNER[2] ein Verfahren, mit Hilfe dessen es ihm mit der gleichen Mischung gelang, den Kohlenstoffgehalt organischer Substanzen als Kohlensäure zu bestimmen, ohne daß seine noch unvollkommene Methode allgemein durchzudringen vermochte. Auch MESSINGERS[3] zuerst angegebene Arbeitsweise entsprach noch nicht allen Anforderungen, indem von anderen und auch bald von ihm selbst[4] gefunden wurde, daß Substanzen vorkommen, bei denen nach seinem älteren Verfahren konstant 0,8—1 $^0/_0$ zu wenig Kohlenstoff erhalten werden, also ein geringer Teil des Kohlenstoffs nicht als Kohlendioxyd, sondern als Kohlenoxyd bzw. in Form von Kohlenwasserstoffen entweicht. Der Versuch, das abziehende Gasgemenge durch ein zweites Kölbchen mit Chromsäure und Schwefelsäure streichen zu lassen, führte zu keinem Resultat, da das einmal gebildete Kohlenoxyd durch Chromsäure und Schwefelsäure nicht mehr zu Kohlendioxyd oxydiert wird. Es bleibt daher nichts anderes übrig, als das Gasgemisch durch ein schwach erhitztes Röhrchen mit Kupferoxyd, welches mit Bleichromat zur Bindung von Halogenen gemischt wird, streichen zu lassen, wobei man nun durchgehends gute Resultate erzielt. Eine 15 cm lange Schicht, welche von einem Dreibrenner schwach erhitzt wird, genügt. Das Verbrennungsrohr wird auf beiden Enden ausgezogen und braucht sozusagen nie erneut zu werden, mag die Substanz außer Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel, Phosphor oder Halogen enthalten.

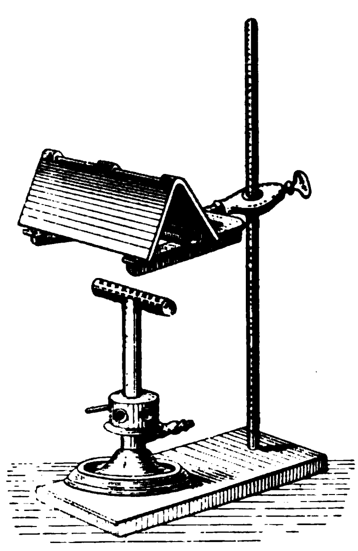


Fig. 146. Kleiner Verbrennungsofen nach FRITSCH.

Später hat FRITSCH,[5] auf dessen modifiziertes Verfahren wir beim Stickstoff ausführlich zurückkommen, folgende nähere Angaben hierüber gemacht. Das Verbrennungsrohr soll etwa 36 cm lang sein, und zwischen zwei Rollen von Kupferdrahtnetz eine etwa 20 cm lange Schicht eines Gemisches von gekörntem Kupferoxyd und Bleichromat enthalten. Das Rohr ruht in der

[1] *C.* 1848. 333. — [2] *Poggend. Ann.* 95. 379 (1855). — [3] *B.* 21. 2910 (1890).
[4] *B.* 23. 2757. — [5] *Ann.* 294. 83.

durchbrochenen Rinne eines gabelförmigen eisernen Trägers, welcher an ein Stativ angeschraubt wird. Zum Schutze des Rohrs wird die Rinne mit einem passend geschnittenen Stück Asbestpapier ausgekleidet, und damit das Rohr von den Flammengasen umspült werden kann, wird auf den gabelförmigen Träger ein innen mit Asbestpappe ausgekleidetes Schutzdach aufgesetzt. Zum Heizen empfiehlt er einen FINKENERschen Brenner, welcher 5—6 etwa 1 cm lange schlitzförmige Öffnungen erhält. Den Apparat liefert z. B. A. EBERHARD, vormals R. NIPPE, Berlin.

Bei halogenhaltigen Substanzen kann man auch noch aus Vorsicht hinter das Rohr eine kleine Waschflasche mit Jodkalilösung einschalten, obwohl selbst bei raschen Zersetzungen kaum eine schwache Gelbfärbung der Jodkalilösung beobachtet wird.

Das Kohlendioxyd wird behufs Trocknung durch ein U-Rohr geleitet, in dessen einem Schenkel sich konzentrierte Schwefelsäure, in dem anderen glasige Phosphorsäure befindet. Von hier gelangt das Gas in den Kaliapparat, dessen angeschliffenes Röhrchen mit Natronkalk und glasiger Phorsphorsäure gefüllt ist. Da die Gasentwicklung zuweilen eine ziemlich schnelle wird, ist es nötig noch ein gewogenes U-Röhrchen mit dem Kaliapparat zu verbinden, welches ebenfalls in der einen Hälfte mit Natronkalk, in der anderen mit glasiger Phosphorsäure gefüllt wird. Das Gas kommt also phosphorsäuretrocken in den Kaliapparat und verläßt denselben auch phosphorsäuretrocken. Am Schlusse folgt, wie bei der gewöhnlichen Elementaranalyse ein ungewogenes, mit Chlorcalcium gefülltes Rohr. Die Ausführung der Analyse wird jetzt folgende:

Die zu untersuchende Substanz wird in einem 24 mm langen und 11 mm breiten Röhrchen abgewogen. MESSINGER fand nach verschiedenen Umänderungen diese Dimensionen für das Wägeröhrchen am praktischsten. Sie wird in das 200 ccm fassende Zersetzungskölbchen, in welchem sich bereits 6—8 g Chromsäure befinden, vorsichtig hineingelassen, so daß die Substanz mit der Chromsäure nicht in Berührung kommt. Das Zersetzungskölbchen wird, nachdem das Trichterrohr mittels Kautschukstopfen mit ihm verbunden ist, an den schiefstehenden Kühler (siehe aber weiterhin die Nichtnotwendigkeit desselben) befestigt, der mit dem bereits erwärmten Rohr in Verbindung steht. Jetzt werden die gewogenen Apparate mit dem U-förmigen Trockenrohr verbunden, 50 ccm konzentrierte Schwefelsäure zur Chromsäure fließen gelassen, und während der ganzen Operation ein langsamer kohlensäurefreier Luftstrom durch den Apparat geleitet. Hierauf erwärmt man den Asbestteller, der sich unter dem Zersetzungskölbchen befindet, mit ihm aber nicht in direkter Berührung steht, so daß nur die strahlende Wärme die Temperatur so weit erhöht, daß sich die Chromsäure löst und die Schwefelsäure eine dunkle Färbung annimmt.

Das von KAHLBAUM als reine, kristallisierte Chromsäure bezeichnete Präparat ist nach MESSINGER hier nicht anwendbar, sondern die sogenannte „käufliche Chromsäure", welche ebenfalls frei von Essigsäure ist. Jetzt setzt man aber allgemein Kaliumpyrochromat zur Schwefelsäure, bringt also die Chromsäure in statu nascendi zur Verwendung. Weiter macht THIELE[1] darauf aufmerksam, daß die wasserhelle reine Schwefelsäure des Handels, wenn sie

[1] *Ann.* 273. 151.

auch mit Wasser verdünnt, Permanganat nicht entfärbt, doch beim Erhitzen mit frisch geschmolzenem Kaliumpyrochromat reichlich Kohlensäure z. B. 50 ccm 0,13 g CO_2 entwickelt. Sie muß daher für den vorliegenden Zweck erst durch Kochen mit dem Pyrochromat brauchbar gemacht werden.

Hat die Schwefelsäure ihre dunkle Färbung angenommen, so wird die Flamme ganz entfernt, da jetzt die Zersetzung der organischen Substanz beginnt. Nach etwa 20 Minuten kann das Erwärmen in oben angeführter

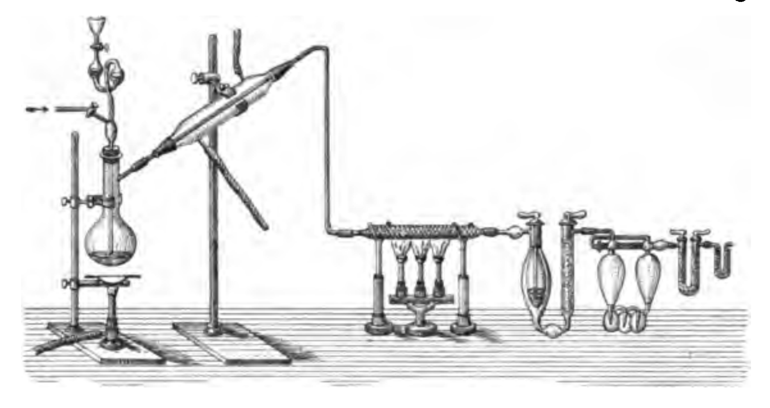


Fig. 147. Kohlenstoffbestimmung auf nassem Wege nach MESSINGER.

Weise festgesetzt werden, nur am Schlusse der Operation, nach etwa $2^1/_2$ Stunden, wird der Asbestteller direkt unter das Zersetzungskölbchen gebracht und mit einer größeren Flamme erwärmt.

Die ganze Operation ist nach MESSINGER leicht ausführbar, bedarf keiner Aufsicht, und ist man in derselben einigermaßen geübt, so kann man neben der Kohlenstoffbestimmung bequem eine andere Arbeit versehen, was bei der gewöhnlichen Elementaranalyse doch kaum möglich ist. Bei schwer verbrennbaren Substanzen, bei stickstoffhaltigen Verbindungen, wo man Stickstoff und Kohlenstoff zusammen bestimmen kann, wofür FRITSCH die Methode ausgebildet hat (siehe weiterhin), ferner dort, wo die Zeit zur Beaufsichtigung einer gewöhnlichen Elementaranalyse mangelt, überhaupt in all den Fällen, wo der Kohlenstoffgehalt allein genügenden Aufschluß über die Zusammensetzung der betreffenden Verbindung gibt, ist diese Methode zu empfehlen. Die mitgeteilten Beleganalysen lassen nichts zu wünschen übrig. Die Methode wird immer insofern hinter der Elementaranalyse zurückstehen, als diese die Zahlen für Kohlenstoff und Wasserstoff stets gleichzeitig liefert.

Hieran haben wir nun das hinsichtlich der Apparatur abgeänderte und bedeutend vereinfachte MESSINGERsche Verfahren von KÜSTER und STALBERG[1] zu schließen.

Die Verbrennung des Nitro-β-isodurylsäurenitrils gab ihnen sowohl im Sauerstoffstrome als auch nach dem Mischen mit Kupferoxyd oder Bleichromat für Wasserstoff stets stimmende, für Kohlenstoff aber durchaus unbrauchbare Zahlen, indem von letzterem bis zu 9 $^0/_0$ zu wenig gefunden wurden, und zwar

---

[1] *Ann.* 278. 214.

lieferten gerade die am langsamsten ausgeführten Verbrennungen bei weitem die wenigste Kohlensäure. Stimmende Zahlen erhielten sie erst nach MESSINGERS Verfahren, wobei sie jedoch bemerken, daß der vom Erfinder angegebene Apparat auf der einen Seite nicht allen Anforderungen entspricht, auf der anderen Seite aber auch vereinfacht werden kann. Den zerbrechlichen Aufsatz des Verbrennungskölbchens ersetzen sie durch einen gewöhnlichen Tropftrichter von 50 ccm Inhalt, den Rückflußkühler durch eine mit Glaswolle gefüllte Röhre. Die Röhre, welche die Gase und Dämpfe aus dem Verbrennungskölbchen ableitet, wird nämlich während der Operation kaum lauwarm, so daß Kühlen mit Wasser nicht nötig ist. Wohl aber bemerkt man, daß, wenn gegen Ende der Operation die Temperatur stark gesteigert wird, feine Nebel nicht nur das Zersetzungskölbchen erfüllen, sondern auch bei einigermaßen lebhaftem Gasstrom den ganzen Apparat durchziehen. Diese Tröpfchen, welche aus den platzenden Flüssigkeitshäutchen (siehe Seite 23 des „Allgemeinen Teils") der sehr kleinen aus der Schwefelsäure aufsteigenden Sauerstoffblasen entstehen, können nicht durch Kühlung entfernt werden, wohl aber sehr leicht und vollständig dadurch, daß man den Gasstrom durch eine etwa 10 cm lange Schicht von Glaswolle filtriert. Sie haben weiter die komplizierte Trockenröhre des MESSINGERschen Apparats durch ein U-förmiges Chlorcalciumrohr ersetzt, so daß der Gasstrom chlorcalciumtrocken in den Kaliapparat eintritt, wie er ihn denn auch chlorcalciumtrocken wieder verläßt. Die von ihnen verarbeiteten Substanzen gestatteten auch eine weit größere Beschleunigung der Operation, als angegeben war. Sie leiteten daher die Verbrennungen in der Regel so, daß sie in etwa 20—30 Minuten beendet waren, und haben auch nicht einmal unbrauchbare Zahlen erhalten, so daß sie die Methode als bequem, selbst bei den schwer verbrennbarsten Substanzen empfehlen. Sie beendeten das Erhitzen immer erst dann, wenn sich aus der Flüssigkeit, für die 50 ccm reiner Schwefelsäure und 10 g Kaliumpyrochromat angewendet waren, ein hellgrüner pulvriger Niederschlag abzuscheiden begann. Es ist nach ihnen zweckmäßig, das Zersetzungskölbchen noch ziemlich heiß zu entleeren, weil sich sonst der Niederschlag in großer Menge absetzt und so erhärtet, daß er sich nur schwer entfernen läßt. Aber selbst diese letzterwähnte Unbequemlichkeit fällt fort, wenn man nach FRITSCH arbeitet (siehe weiterhin beim Stickstoff).

b) Mittels Natriumsuperoxyd.

Nach v. KONEK[1] wird der Kohlenstoff organischer Substanzen sicher zu Kohlensäure verbrannt, wenn Natriumsuperoxyd im genügenden Überschuß vorhanden und die Berührung mit der zu verbrennenden Substanz eine möglichst innige ist. Bei Körpern mit einem Kohlenstoffgehalt bis zu 60 $^0/_0$ wendet man auf 0,5 g zu analysierendes Material 12 g, bei solchen mit einem Kohlenstoffgehalt von über 60 $^0/_0$ auf 0,25 g ebenfalls 12 g Natriumsuperoxyd als Oxydationsmittel an. Größere Mengen Natriumsuperoxyd lassen sich nicht mehr tadellos zur Explosion bringen. (Siehe weiterhin bei PRINGSHEIMS Verfahren zur quantitativen Halogenbestimmung mittels Natriumsuperoxyd.) Den Rückstand löst man in ausgekochtem Wasser. Die Lösung fällt man

[1] *Zeitschr. f. angew. Chemie* 17. 888 (1904).

nach KONEK mit überschüssiger Bariumchloridlösung von bekanntem Gehalt, filtriert, und bestimmt in einem aliquoten Teil des Filtrats den Bariumgehalt als Bariumsulfat, worauf man durch Umrechnen zum Kohlenstoffgehalt des Analysenmaterials gelangt. Der im angewandten Natriumsuperoxyd besonders bestimmte Kohlensäuregehalt ist hierbei natürlich in Abzug zu bringen. Die mitgeteilten Analysenergebnisse lassen nichts zu wünschen übrig.

v. KONEK[1] fand, daß das von ihm dargestellte salpetrigsaure Nitrosotetrahydrocinchonin $(NO.C_{19}H_{25}N_2O)HNO_2$ zu den schwerverbrennlichsten Körpern gehört. Durch stundenlanges Glühen der mit den stärksten Oxydationsmitteln innig und reichlich vermengten Substanz im Jenenser Verbrennungsrohr konnte der Kohlenstoffgehalt nur bis auf 0,8 $^0/_0$ angenähert werden. Dagegen ergaben zwei Bestimmungen, bei denen 0,25 g Substanz mit 12 g Na_2O_2 verbrannt werden, statt der berechneten 60,96 $^0/_0$ Kohlenstoff 60,80 und 60,90 $^0/_0$. Daß man auf diesem Wege auch in explosiven Verbindungen z. B. Pikrinsäure den Kohlenstoffgehalt mühelos bestimmen kann, wurde schon eingangs erwähnt.

Bestimmung des Stickstoffs.

A. Qualitativ.

a) Mittels Natronkalk.

In organischen Verbindungen, die nicht Ammoniumsalze von Säuren oder Nitrate von Basen sein sollen und auch nicht Diazoverbindungen sind, weist man den Stickstoff am einfachsten so nach, daß man sie, wie WÖHLER empfohlen hat, mit Natronkalk im Röhrchen erhitzt und auf das Auftreten von Ammoniakdämpfen achtet. Dieser wenig empfindlichen Methode ist aber folgendes von LASSAIGNE[2] herrührende Verfahren weit überlegen.

b) Mittels Kalium oder Natrium.

Man erhitzt dazu nach LASSAIGNE die fragliche Verbindung mit ein wenig Kalium (an dessen Stelle jetzt meist Natrium genommen wird) in einem Glasröhrchen zum Glühen. Sobald letzteres ziemlich erkaltet ist, läßt man es in einem schief- und vom Körper abgewendet gehaltenen Reagenzglas, in dem sich einige Kubikzentimeter Wasser befinden, herabgleiten. (Vorsicht!) Hier zerspringt es. Filtration ergibt eine klare Flüssigkeit, zu der man eine Lösung von Eisenvitriol in Eisenchlorid und dann Salzsäure gibt. Zeigt sich eine Blaufärbung oder ein blauer Niederschlag, so ist Stickstoff vorhanden. Der blaue Niederschlag rührt natürlich davon her, daß der Stickstoff mit dem Natrium in Gegenwart von Kohlenstoff zu Cyannatrium zusammentritt, das sich in der alkalisch erwärmten Lösung mit den Eisensalzen zu Ferrocyannatrium umsetzt, worauf nach dem Ansäuern der Lösung das überschüssig vorhandene Eisen mit diesem Berlinerblau liefert. JACOBSEN[3] hat darauf aufmerksam gemacht, daß diese altbewährte Methode manchmal versagt, nämlich dann, wenn organische Körper neben dem Stickstoff Schwefel enthalten.

---

[1] *B.* 28. 1640. — [2] *Ann.* 48. 367. — [3] *B.* 12. 2317.

An Stelle der Cyanverbindung entsteht in diesem Falle die Rhodanverbindung des Alkalimetalles, z. B. bei den Aminosulfosäuren, Sulfoharnstoff usw. Nur in einzelnen Fällen liefern auch derartige Körper beim Erhitzen für sich eine so stickstoffreiche und schwefelarme Kohle, daß mit dieser der Nachweis gelingt. Doch soll auch hier folgende von ihm angegebene Abänderung zum Ziel führen, die auf teilweiser Überführung des Rhodankaliums durch Eisen in Cyankalium beruht: Ein Körnchen der Substanz wird mit mindestens dem 4—5 fachen Volumen Eisenpulver gemischt und dieses Gemisch ganz wie nach Lassaigne mit Kalium oder Natrium zusammengeschmolzen. Die erkaltete Schmelze wird mit Wasser übergossen, die Lösung nach einigen Minuten abfiltriert, mit wenigen Tropfen Salzsäure übersättigt und mit einer verdünnten Eisenvitriol enthaltenden Eisenchloridlösung versetzt. Natürlich soll ein Gemenge des anzuwendenden Eisenpulvers mit einer stickstofffreien organischen Substanz, z. B. Zucker, bei dieser Prüfung keine Blau- oder auch nur Grünfärbung erkennen lassen.

Trotzdem kann nach Täuber[1] die Jacobsensche Methode zu falschen Resultaten führen, weil feinverteiltes Eisen an und für sich ein Stickstoffüberträger ist, und so schon die Luft Veranlassung zur Bildung von Cyankalium gibt. Nur wenn man über das Reaktionsgemisch Wasserstoff leitet, schließt man nach ihm diese Quelle des Irrtums aus.

Nach Gräbe[2] gelingt nun in Stickstoff und Schwefel enthaltenden Körpern der Nachweis des ersteren trotz der Anwesenheit von Schwefel auch dann, wenn man, entgegen dem jetzigen Gebrauche, wieder mehr nach Lassaigne arbeitet und sehr viel Kalium anwendet. Sein Überschuß vertritt hier wohl die Rolle des Eisens in der Jacobsenschen Modifikation der Methode. Doch kann man in den Diazoverbindungen den Stickstoff auch so fast nie nachweisen, weil er früher entweicht, als die Einwirkung auf das Alkalimetall stattfindet. Die Gräbesche Methode hat Täuber,[3] abgesehen von den Diazoverbindungen, stets bewährt gefunden. Er verwendet etwa 0,02 g Substanz und 0,2 g frisch geschnittenes Kalium, erwärmt im Glase erst vorsichtig bis zum Schmelzen des Metalles, und erhitzt etwa 2 Minuten bis zum Glühen, worauf er die Schmelze mit 6—8 ccm Wasser ablöscht.

Nach Kehrer[4] versagt das Gräbe-Täubersche Verfahren auch bei einzelnen Pyrrolderivaten. In diesen Fällen kommt man jedoch zum Ziele, wenn man ein nicht zu weites Glasrohr auf einer Seite spitz auszieht, und in die Verengung das zu untersuchende Material füllt. Nicht zu nahe daran bringt man das Alkalimetall. Ist dieses letztere ins Glühen gebracht, so erhitzt man mittels einer zweiten Flamme ganz langsam die Substanz, deren Dämpfe so über das glühende Metall streichen, worauf auch die verschiedensten Pyrrolderivate bei der Weiterbehandlung ihren Stickstoffgehalt zu erkennen geben.

c) Mittels eines Gemisches von Kaliumkarbonat und Magnesiumpulver.

Nach Castellana[5] kann man den Stickstoff in jeder organischen Substanz, ohne jemals ein Versagen des Verfahrens befürchten zu müssen, nach-

[1] *B.* 32. 3150. — [2] *B.* 17. 1178. — [3] *B.* 32. 3154. — [4] *B.* 35. 2523.
[5] *Gaz. chim.* 34. 2. 359 (1904).

weisen, wenn man das stickstoffhaltige Material mit einem Gemisch von Kaliumkarbonat und Magnesiumpulver erhitzt. Dieses Gemisch liefert Kalium in statu nascendi,[1] und hierin liegt wohl der Grund seiner ganz besonderen Brauchbarkeit für den vorliegenden Zweck. Verfasser möchte meinen, daß dieses Verfahren das von LASSAIGNE nebst all seinen Abänderungen verdrängen wird, weil man das Gemisch von Pottasche und Magnesiumpulver vorrätig halten kann, somit die Unbequemlichkeit des Arbeitens mit jedesmal besonders zu reinigenden kleinen Stückchen Kalium oder Natrium fortfällt.

WINKLER empfiehlt für diese Abscheidung von Kalium ein Gemisch aus 138 T. Pottasche mit 72 T. Magnesium

$$K_2CO_3 + Mg_3 = K_2 + C + 3MgO.$$

Nach CASTELLANA soll man wenige Milligramme hiervon nach Zumischung der zu untersuchenden Substanz auf einem Platinblech, in einem Porzellantiegel oder einseitig zugeschmolzenen Glasröhrchen erhitzen, und alsdann den Rückstand auf seinen etwaigen Gehalt an Cyankalium prüfen. Präzisere Angaben finden sich in seiner Arbeit nicht. Verfasser verfährt folgendermaßen.

Die auf Stickstoff zu prüfende feste oder flüssige Substanz mischt er mit ein wenig der mit geglühter Pottasche hergestellten Mischung, und bringt das ganze in den unteren Teil einer ziemlich lang ausgezogenen und dann abgeschmolzenen Glasröhre. Über diese Mischung, die infolge ihrer krümligen Beschaffenheit sehr leicht die untere Hälfte des engen Röhrenteils ausfüllt, schichtet er weitere von organischer Substanz freie Mischung. Zuerst wird der obere Teil des Röhrchens in der Flamme erhitzt. Erglühen tritt unter gleichzeitiger Kohleabscheidung ein. Mit dem Erhitzen wird nun fortgefahren, bis schließlich auch der die organische Substanz enthaltende Teil durchglüht ist. Nach dem Erkalten wird der in der Flamme gewesene Teil des Röhrchens in einem mit ein wenig Wasser beschickten Porzellanschälchen zerbrochen und mittels Porzellanpistills zerrieben. Das Filtrat wird, weil es nur schwach alkalisch reagiert, mit einigen Tropfen Sodalösung und dann mit Eisenchloridlösung versetzt, in welch letzterer etwas Eisenvitriol aufgelöst war. Nach schwachem Erwärmen säuert man mit Salzsäure an, worauf Blaufärbung oder blaue Flocken die ursprüngliche Gegenwart von Stickstoff anzeigen.

B. Quantitativ.

Quantitativ bestimmt man den Stickstoff nach DUMAS, nach KJELDAHL oder nach WILL-VARRENTRAPP.

Die DUMASsche Methode ermöglicht nach GEHRENBECK mit dem Stickstoff zusammen auch den Wasserstoffgehalt des Analysenmaterials zu bestimmen. Die KJELDAHLsche Methode gestattet nach FRITSCH, mit ihr die Kohlenstoffbestimmung auf nassem Wege zu verbinden. Dadurch kommt man bei den für diese Methode geeigneten stickstoffhaltigen Körpern (siehe weiterhin) zur gleichzeitigen Bestimmung zweier Bestandteile, wird sich also bei vielen von ihnen die Elementaranalyse mit Recht ersparen können. Das

---

[1] *B.* 23. 45.

geschieht zwar jetzt auch oft genug, indem man sich einfach mit der alleinigen Stickstoffbestimmung begnügt, aber wer will beurteilen, zu wie vielen falschen Schlüssen die Bequemlichkeit schon Veranlassung gegeben haben mag. Bekannt geworden sind eine ganze Anzahl derartiger Fälle.

Schon nach L. L'Hôtes[1] vergleichenden Versuchen zwischen der Dumasschen, Kjeldahlschen und Will-Varrentrappschen Methode traten zwischen den Resultaten Differenzen nur auf, wenn bei dem zweiten Verfahren die Schwefelsäure selbst nach $1^1/_2$ tägigem Erhitzen noch gefärbt erschien, was bei richtig gewähltem Oxydationsmittel jetzt aber kaum noch vorkommen kann. Die Differenz soll hier von einer geringen Verflüchtigung von Ammonsulfat während der langen Dauer der Operation herrühren.

a) Methode von Dumas.

Zur Ausführung der Methode von Dumas dient ein Rohr aus schwer schmelzbarem Glas, welches weit enger als die für Elementaranalysen bestimmten gewählt wird. Es wird auf einer Seite zugeschmolzen, und an dieses Ende kommt eine Substanz, die beim Erhitzen Kohlensäure ausgibt. Darauf folgt ein Asbestpfropfen. Auf diesen schüttet man etwas Kupferoxyd, auf welches das gut mit pulverigem Kupferoxyd gemischte Analysenmaterial folgt. Nunmehr füllt man die Röhre soweit mit weiterem Kupferoxyd, daß davor noch eine blanke Kupferrolle Platz hat, und sorgt schließlich durch Aufklopfen für einen genügend großen Kanal, da sonst die Gase den Inhalt des Rohrs vor sich herschieben und die Analyse verderben. Hat man hernach das Rohr durch Erhitzen mit Kohlensäure gefüllt, und verbrennt sodann die Substanz, so erhält man Kohlensäure, Wasserdampf und Stickstoff. Von diesen sammelt sich der Stickstoff über vorgelegter Kalilauge an, und wird hier gemessen. (Nach Sullivan[2] sollen diesem Stickstoff stets 4 bis 11 % Stickoxyd beigemischt sein.)

Bemerkt sei noch, daß, wenn auch meist Kupferoxyd als Oxydationsmittel ausreicht, dennoch auch hier die Anwendung des, wie uns aus dem vorangehenden bekannt ist, weit wirksameren Bleichromats nötig werden kann. So fanden Möhlau und Fritsche[3] bei der Analyse des Oktomethyltetraminophenylakridins $C_{27}H_{33}N_5$ bei Anwendung von Kupferoxyd stets 1 % zu wenig, während Bleichromat 16,68 % statt 16,39 % Stickstoff lieferte. (Kjeldahl ergab 16,17 %.)

Als Material zum Entwickeln der Kohlensäure im Rohr benutzt Verfasser grobgestoßenen Magnesit, der vorher gründlich im Trockenschrank getrocknet ist **Auch läßt er die durch Erhitzen bewirkte Kohlensäureentwicklung anfangs bei offenem Rohr vor sich gehen, wodurch sich dieses rasch mit ihr füllt.** Läßt man die Kohlensäure sich erst entwickeln, nachdem das Rohr mit dem zur Aufnahme des Stickstoffs bestimmten Apparat verbunden ist, so veranlaßt der Stoß der die vorgelegte Flüssigkeit passierenden Blasen eine fortdauernde Durchmischung der Kohlensäure mit der noch im Rohr vorhandenen Luft, und das völlige Verdrängen der letzteren erfordert selbstverständlich weit längere Zeit.

---

[1] *Cr.* 1889. 817. — [2] *B.* 25. R. 804. — [3] *B.* 26. 1042.

Nach ILINSKI[1] ist auch Mangankarbonat sehr für diese Kohlensäureentwicklung geeignet. Es ist kaum hygroskopisch, liefert einen sehr regelmäßigen Gasstrom, und die fortschreitende Zersetzung läßt sich an der allmählichen Braunfärbung des Materials erkennen.

Wenn stickstoffhaltige Körper so empfindlich sind, daß sie schon durch schwach erwärmte Kohlensäure zersetzt oder in beträchtlicher Weise verflüchtigt werden, kann man die Kohlensäure nicht aus Magnesit usw. entwickeln, sondern entnimmt sie einem Kohlensäureapparate und leitet das Gas in raschem Strome, aber nicht zu lange Zeit, durch die hinten zu einer Kapillare ausgezogene Verbrennungsröhre. FISCHER[2] mischte z. B. phenylkarbazinsaures Phenylhydrazin sorgfältig in einem feinen Glasröhrchen mit gepulvertem Kupferoxyd, worauf letzeres mit Kupferoxyd vollständig gefüllt und in die wie gewöhnlich beschickte Röhre eingeführt wurde. Nachdem die Luft durch einen raschen kalten Kohlensäurestrom, dessen luftfreie Darstellung wir weiterhin bei der gleichzeitigen Bestimmung von Stickstoff und Wasserstoff finden, verdrängt war, wurde die am hinteren Ende der Röhre befindliche Kapillare abgeschmolzen, während das vordere Gasleitungsrohr unter Quecksilber tauchte, dann durch vorsichtiges Aufklopfen die in dem engen Röhrchen befindliche Substanz in die Verbrennungsröhre gebracht und nun wie gewöhnlich verbrannt.

Schwer verbrennlichen Substanzen mischt man außer Kupferoxyd ein wenig Quecksilberoxyd bei, natürlich nicht mehr, als daß man sicher sein kann, daß der später frei werdende Sauerstoff auch vollständig von der vorn liegenden Kupferspirale absorbiert wird.

Manche Substanzen können auch eine ganz besondere Behandlung erfordern. So bestimmte DUDEN den Stickstoffgehalt des Dinitromethans, welches sich schon bei Zimmertemperatur in wenigen Minuten zesetzt, weshalb eine Elementaranalyse überhaupt unausführbar ist, so, daß er es in stark abgekühltem Zustande rasch abwog und sofort mit wenig Äther verdünnte. Diese Lösung wurde hierauf ins Verbrennungsrohr gebracht, und schließlich ergaben sich 25,63 statt 26,98 $^0/_0$ Stickstoff.

Das Kupferoxyd für diese Analyse wird man ebenso wie das für die Elementaranalyse behandeln, nur braucht man hier seine hygroskopischen Eigenschaften nicht zu berücksichtigen.

Dagegen kommt man zu den hier zur Zersetzung der Stickoxyde benötigten Kupferrollen weit bequemer als zu den bei der Elementaranalyse gebrauchten. Man verfährt zu ihrer Herrichtung nämlich so, daß man die Rolle im Gasgebläse stark glüht, worauf man sie sofort in ein Reagenzglas gibt, in dem sich einige Tropfen angewärmter Alkohol befinden. Diese verdampfen schnellstens, und ihr Dampf reduziert augenblicklich die Rolle, die man vor der Wiederoxydation durch baldiges Aufsetzen eines gut passenden Korkes bewahrt.

Kaum mehr als einmal ist festgestellt, daß Kupferrollen nicht alle Stickstoffsauerstoffverbindungen in der für diese Analyse ausreichenden Weise reduzieren. So beobachtete DENINGER[3] bei der Analyse des o-Oxydiphenyl-

[1] *B.* 17. 1178. — [2] *Ann.* 190. 124. — [3] *J. pr. Ch.* 2. 50. 90.

amins und seiner Derivate das Auftreten von Stickoxyd trotz der Rolle. Um zu wirksamerem Kupfer zu kommen, mischte er deshalb die vorderste Schicht Kupferoxyd mit Zucker, und erzeugte so im Rohre ein weit feiner verteiltes Kupfer, das auch wirklich hernach das Auftreten des Stickoxyds vollständig verhinderte.

Bader und Stohmann[1] stießen, wie erwähnt, bei der Verbrennung von substituierten Naphtylaminsulfosäuren auf Schwierigkeiten, die sie mit Hilfe von Kupferoxydasbest überwanden. Auch die volumetrische Bestimmung des Stickstoffs versagte bei dieser Körperklasse in den meisten Fällen, bis sie zu folgender Modifikation des Verfahrens gelangten.

Das nicht zu weite Verbrennungsrohr *A*—*B* (55 cm lang) wird beschickt mit einer 20 cm langen, ganz locker gestopften Schicht von Kupferoxydasbest (*b*), welche nach beiden Seiten durch Pfropfen von reinem Asbest abgeschlossen ist. Hinter die Kupferoxydasbestschicht schiebt man eine reduzierte, 10 cm lange Kupferdrahtnetzspirale (*c*), die das Rohr möglichst ausfüllen soll, umhüllt das Rohr bei *b* und *c* mit Messingdrahtnetz zum Schutze gegen allzu

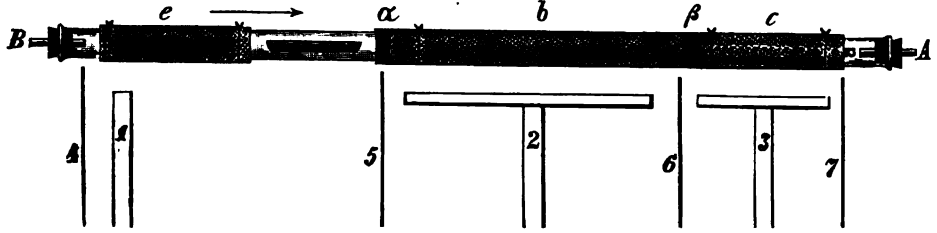


Fig. 148. Modifiziertes Verfahren zur Stickstoffbestimmung nach Bader und Stohmann.

starke Erhitzung und bringt am hinteren Teile des Rohrs, welcher das Schiffchen aufzunehmen bestimmt ist, ebenfalls eine auf dem Rohre leicht verschiebbare, 10 cm lange Hülse von Messingdrahtnetz (*e*) an. Man entfernt nunmehr die Kupferspirale, glüht das Rohr von hinten nach vorn in der Richtung des Pfeiles im Sauerstoffstrome aus, wobei man die verschiebbare Messingdrahtnetzhülse (siehe bei der Beschreibung der Darstellung des Kupferoxydasbests) nach und nach gegen *b* hin verschiebt und mit dem Brenner langsam folgt, läßt erkalten, bringt die reduzierte Kupferspirale an Ort und Stelle, führt das Schiffchen ein und leitet Kohlensäure durch das Rohr. Das Schiffchen, welches etwa 1 cm vom hinteren Asbestpfropfen *α* entfernt sein soll, enthält die zu verbrennende, fein gepulverte Substanz, innig gemischt mit feinstem Kupferoxydpulver und mit letzterem sorgfältig bedeckt. Sobald alle Luft ausgetrieben ist, zündet man die Flammen bei *b* und *c* an, desgleichen den Brenner, welcher die Drahthülse *e* zum Glühen bringt, und rückt mit Hülse und Brenner nach und nach gegen das Schiffchen hin vor, wobei darauf zu achten ist, daß der Kohlensäurestrom nicht zu langsam das Rohr durchstreicht, weil sonst leicht Substanz oder deren Verbrennungsprodukte nach *B* zu sublimieren. Dies läßt sich auch durch Warmhalten desselben verhüten, indem man eine Tonrinne dachartig über dem Rohre anbringt. Die erhaltenen Analysenzahlen lassen nichts zu wünschen übrig.

[1] *Ch. Z.* 1903. 663.

Pauly und Rossbach[1] bereiteten bei der (wohl mit Kupferoxyd ausgeführten) Stickstoffbestimmung nach Dumas der Tetramethylpyrrolinkarbonsäuremethylester und ebenso der -äthylester große Schwierigkeiten, weil bei der Verbrennung außerordentlich leicht unverbranntes Kohlenoxyd entweicht. Bei dem Äthylester gelang es überhaupt nicht, daß entstandene Kohlenoxyd trotz größter Vorsicht ganz zu verbrennen. Infolgedessen sahen sie sich genötigt, das erhaltene Gas über Kupferchlorürlösung so lange stehen zu lassen, bis keine Volumverringerung mehr stattfand.

Schon erwähnt wurde, daß Haas bei der Stickstoffbestimmung im Diresorcinphenylendiamin bis 6 Prozent zu viel an Stickstoff fand, indem demselben das gefundene Mehr in Form von Methan beigemischt war. Da sich nun, wie ebenfalls schon mitgeteilt wurde, derartige Basen in Form ihrer salzsauren Salze tadellos verbrennen lassen, verfuhr er hier so, daß er die freie Base mit Kupferoxyd und der drei bis vierfachen Menge von diesem an Kupferchlorür mischte, und jetzt die Stickstoffbestimmung mit Bleichromat[2] ausführte. Auch sie fiel nunmehr tadellos aus, indem 8,02 Prozent statt 7,95 gefunden wurden. Werden sich nicht aber auch die Basen ohne weiteres mit Bleichromat tadellos verbrennen lassen?

Die Kalilauge, über welcher man den Stickstoff auffangen will, muß sehr stark sein, weil sie die Kohlensäure fast augenblicklich absorbieren soll. Dieses ist durchaus nötig, da sonst die Lauge vom unabsorbierten Gas aus dem Auffangungsrohre verdrängt würde. Man hat sie sich deshalb durch Auflösen von einem Teil festem Ätzkali in zwei Teilen Wasser herzustellen. Natronlauge ist in diesem Falle ganz unbrauchbar.

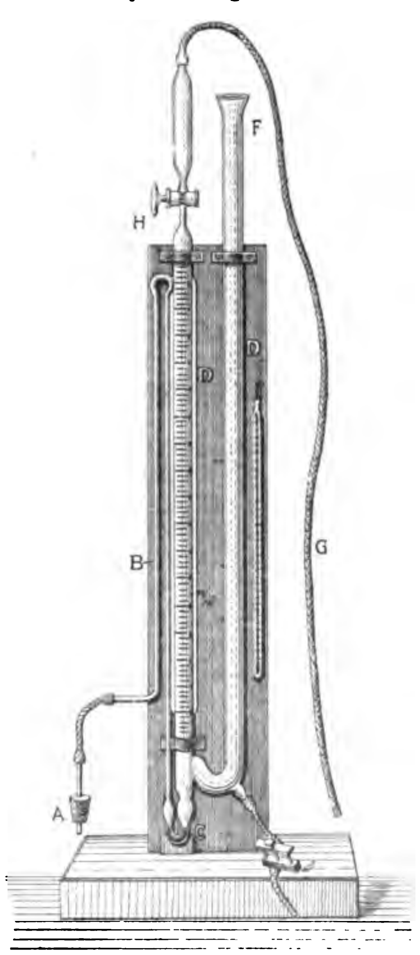


Fig. 149. Stickstoffsammler nach Lassar-Cohn. Hahn *H* ist ein an Glasapparate anschmelzbarer Hahn für alkalische Flüssigkeiten.

Was die Apparate anbetrifft, in denen man den Stickstoff auffangen soll, so sind sehr zahlreiche Vorschläge in der Beziehung gemacht worden. Das bis zum Jahre 1883 darüber Erschienene hat Ilinski[3] zusammengestellt. Auch Verfasser hat sich viel mit dem Gegenstand beschäftigt, und ist vor

[1] *B.* 32. 2013. — [2] *J. Ch.* 1906. 574. — [3] *B.* 17. 1347.

12 Jahren bei dem folgenden Stickstoffsammler[1] stehen geblieben. Ihn hat inzwischen auch eine Anzahl anderer Chemiker benutzt, ohne daß sich seither weitere Abänderungen, abgesehen von der gleich zu besprechenden Neukonstruktion des Hahnes *H*, als wünschenswert erwiesen haben.

Bei diesem Sammler gelangt das im Verbrennungsrohr entwickelte Gas vermittelst des durch eine Kautschukverbindung leicht beweglich gemachten Röhrchens *A* in das Rohr *B* von der aus der Abbildung ersichtlichen Form. Es ist, damit es einerseits recht haltbar, andererseits recht eng ausfällt, aus Barometerrohr gebogen und macht das Zurücksteigen der Kalilauge nach dem Verbrennungsrohr durch seine Form schwierig an sich, und dasselbe wird dadurch geradezu unmöglich, daß sich bei *C*, wo das Barometerrohr in das weitere Rohr *D* übergeht, eine allerdings recht kleine Ausbauchung befindet, in die zum Absperren der Kalilauge von dem die Kohlensäure liefernden Verbrennungsrohr ein **wenig** Quecksilber gebracht wird. Wenn man diesen oder ähnliche Apparate mit dem Munde anbläst, überzeugt man sich leicht, welch bedeutenden Druck schon sehr wenig Quecksilber ausübt. In Rücksicht auf die Haltbarkeit des im glühenden Zustande zur Erweichung neigenden Verbrennungsrohrs nehme man daher zur Trennung der Kalilauge vom Kohlensäurestrom nicht mehr Quecksilber als unbedingt nötig ist.

Das Rohr *D*, welches zum Messen des Stickstoffs dient, ist in zehntel Kubikzentimeter geteilt und trägt oben einen Hahn *H*. Hinter diesem Hahn erweitert es sich nochmals auf eine kurze Strecke zu seinem früheren Volumen, um dann in einer Schlauchspitze zu endigen. An diese ist der Schlauch *G* befestigt.

Der zweite Schenkel des Rohrs *D* endigt in einer trichterförmigen Erweiterung bei *F*. An ihm ist unten ein Glasrohr angeblasen, welches einen mit Quetschhahn versehenen Schlauch trägt.

Durch die trichterförmige Erweiterung bei *F* wird Kalilauge eingegossen, bis bei geöffnetem Hahn *H* beide Schenkel des Rohrs *D* zu etwa drei Viertel gefüllt sind. Das Quecksilber bei *C* hindert das übermäßige Aufsteigen der Kalilauge im Rohre *B*, indem es von der Lauge in die Höhe gedrückt wird und bei der engen Beschaffenheit des Rohrs etwa in der halben Höhe desselben auf der Lauge stehen bleibt.

Man tut also gut, den Kohlensäurestrom zum Austreiben der Luft sich eine Zeitlang bei offenem Rohre entwickeln zu lassen. Ist nach kurzer Zeit dann ziemlich alle Luft aus dem Verbrennungsrohr entfernt, so verbindet man den Sammler mit ihm und saugt vermittelst des Schlauches *G* die Kalilauge bis über den Hahn *H*. Hierbei ist man durch die jenseits desselben befindliche Erweiterung vor dem Hineinsaugen bis in den Mund geschützt. Unter dem Hahn sammeln sich sodann die noch etwa kommenden Luftblasen, die man durch erneutes Öffnen des Hahnes und Saugen von Zeit zu Zeit entfernt. Kommt schließlich reine Kohlensäure, so führt man die Stickstoffbestimmung in der gewöhnlichen Art zu Ende.

Nach ihrer Beendigung nimmt man den Apparat vom Verbrennungsrohr ab und füllt im offenen Schenkel *D* die Kalilauge so ziemlich auf die gleiche Höhe wie im geschlossenen auf. Zum Ablesen der Stickstoffmenge, nachdem sie Zimmertemperatur angenommen hat, stellt man schließlich in beiden

[1] Zuerst mitgeteilt in der *Festschrift für Jaffe*. Braunschweig 1901.

Schenkeln die Kalilauge gleich hoch ein, damit das Gas unter dem herrschenden Barometerdrucke steht. Ein am Stativ befestigtes Thermometer gibt die Zimmertemperatur an.

Nach dem Ablesen läßt man die Kalilauge durch den unteren mittels eines Quetschhahnes verschließbaren Schlauch ablaufen. Er ist aus schwarzem Gummi und braucht jahrelang nicht erneuert zu werden. Die geringe Menge Kalilauge, die, wie man sehen wird, schließlich über dem Quecksilber sowohl im Barometerrohr als unterhalb des Auslaufs stehen bleibt und daher nicht mit entleert wird, kann unbedenklich beliebig lange Zeit im Apparate bleiben, sie stört die folgende Bestimmung in keiner Weise.

Nun zur Konstruktion des Hahnes *H*. Die störende Eigenschaft der üblichen Glashähne bei andauerndem Gebrauch für alkalische Flüssigkeiten nach einiger Zeit zu versagen, indem das sich an den Schliffflächen bildende Wasserglas die Hähne allmählich unauflöslich verklebt, ist bekannt genug. Sie machte sich an meinem immer nur in längeren Zeitabschnitten benutzten Stickstoffsammler hinsichtlich des Hahnes *H* selbstverständlich auch sehr unangenehm geltend. Das brachte mich auf die Idee, ob es denn nicht möglich ist, als Ersatz für die üblichen Glashähne, einen solchen zu konstruieren, der ganz wie diese an Glasapparate beliebiger Art anschmelzbar, dabei aber gegen alkalische Flüssigkeiten unempfindlich ist. Nach vieljährigem Nachdenken begann ich mit Konstruktionsversuchen, die anfangs zu nichts Brauchbarem führten. Schließlich habe ich aber die Aufgabe in der vorliegenden einfachen Weise ihrer endgültigen Lösung zuzuführen vermocht. **Ich ersetze den Küken der üblichen Glashähne durch einen gleichgeformten genau eingeschliffenen Metallhahn**, also nicht etwa durch einen Hartgummi- oder Metallküken, was sich als wirkungslos erweist. Dadurch kann der unverändert gebliebene äußere Glaskörper wie bisher an jeden beliebig konstruierten Apparat angeschmolzen werden, während die alkalische Flüssigkeit später nach dem Einsetzen des Metallhahns zwischen zwei Metallflächen durchläuft, die von ihr nicht beeinflußt werden können; somit kann dieser Hahn nie verkleben. Die Firma ROBERT MUENCKE, Berlin N.W., Louisenstraße 58, liefert diese Hahnkonstruktion, die sie unter Musterschutz hat stellen lassen, mit eingesetzten Hähnen aus Phosphorbronze, Nickel oder Silber seit Juli 1905. Die gelieferten Hähne erweisen sich an der Luftpumpe als vollkommen dicht. Sie erfreuen sich bereits einer bedeutenden Verbreitung, namentlich auch als Bürettenhähne. MUENCKE liefert natürlich auch meinen vorstehend beschriebenen Stickstoffsammler mit diesem neuen Hahn.

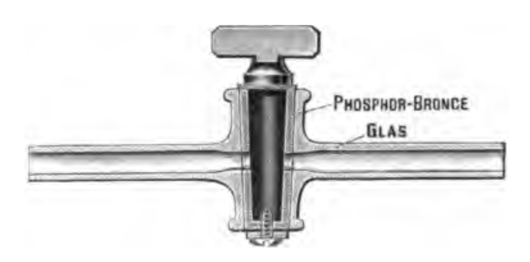


Fig. 150. An Glasapparate anschmelzbarer Hahn für alkalische Flüssigkeiten nach LASSAR-COHN.

Für Stickstoffsammler, die das gleich hohe Einstellen der Kalilauge innerhalb des den Stickstoff enthaltenden Rohrs und außerhalb desselben nicht gestatten, weist GRÄBE[1] darauf hin, daß, wenn man das Volumen des

[1] *Ann.* 276. 9.

Stickstoffs über Kalilauge von 30—33 % abliest, die Millimeter dem nicht auf 0° reduzierten Barometerstand entsprechen. Die für gewöhnlich zur Berechnung benutzten Tafeln, welche das Gewicht von 1 ccm Stickgas für verschiedene Temperaturen und Drucke angeben, lassen sich ohne merklichen Fehler direkt für den über Kalilauge gemessenen Stickstoff benutzen, wenn man den bei derselben Temperatur abgelesenen Barometerstand nicht auf 0° reduziert. Streng genommen, müßte man bei Anwendung jener Tafeln den Barometerstand auf 0° reduzieren und zu demselben die Differenz zwischen der Tension des Wasserdampfes und derjenigen der Kalilauge hinzufügen. Diese beiden Werte kompensieren sich aber fast vollkommen, so daß die Differenz zwischen dem Werte, der abzuziehen, und dem, der zu zuaddieren ist, weniger als 1 mm beträgt, und daher vernachlässigt werden kann.

Ist man nicht im Besitze einer Tabelle, aus der man das Gewicht des bei der Analyse gefundenen Stickstoffvolumens direkt ablesen kann, so berechnet man das Gewicht nach der Formel

$$G = \frac{V(h - w)}{760(1 + 0,00367\,t)} \times 0,0012562.$$

In ihr bedeutet V das beobachtete Volumen in Kubikzentimetern, h die Barometerhöhe und w die Spannung des Wasserdampfes bzw. der Kalilauge bei der Temperatur t. Die Tabelle für die Spannung der Kalilauge lassen wir hier folgen. Die Zahl 0,0012562 ist das Gewicht in Grammen von 1 ccm Stickstoff bei 0° und 760 mm Barometerhöhe.

Spannung der Kalilauge nach Errera.

Temperatur	40 KOH / 100 Wasser mm	49 KOH / 100 Wasser mm	Temperatur	40 KOH / 100 Wasser mm	49 KOH / 100 Wasser mm
10,00	6,50	5,62	17,00	10,26	8,88
11,00	6,95	6,01	18,00	10,93	9,47
12,10	7,47	6,46	19,00	11,65	10,09
13,00	7,93	6,86	20,00	12,40	10,75
13,95	8,44	7,30	21,00	13,20	11,44
15,15	9,11	7,88	21,82	13,88	12,04
16,00	9,62	8,33			

α) Gleichzeitige Bestimmung von Stickstoff und Wasserstoff.

Nach GEHRENBECK[1] verfährt man dazu so, daß man die Analyse in einem beiderseits offenen Verbrennungsrohr ausführt, welches auf die gewöhnliche Art und Weise beschickt wird. Auf innige Mischung der Substanz mit fein gepulvertem Kupferoxyd oder Bleichromat ist besonders Rücksicht zu nehmen. Hinten wird das Rohr mit einem Stopfen verschlossen, durch welchen ein Zweiwegehahn geht; der eine Schenkel desselben wird mit einem Trockenapparat für Sauerstoff und Luft verbunden, wie er für die Elementaranalyse Anwendung findet, der andere mit dem Trockenapparat des Kohlensäure-

[1] *B.* 22. 1695.

entwicklers. Als letzterer kann jeder Apparat dienen, der luftfreie Kohlensäure liefert, z. B. ein Glasrohr mit Natriumbikarbonat, welches in einem eisernen Rohr beweglich liegt.

Am anderen Ende des Verbrennungsrohrs wird das gewogene Chlorcalciumrohr befestigt, hieran der Apparat, um den Stickstoff aufzufangen. Damit von diesem Apparate aus keine Feuchtigkeit in das Chlorcalciumrohr zurücktritt, schaltet man zwischen beide noch ein nicht gewogenes Chlorcalciumrohr ein.

Zur Ausführung der Analyse wird der Apparat mit Kohlensäure gefüllt, wozu ca. $^3/_4$—1 Stunde Zeit erforderlich ist, sodann wird die Stickstoffbestimmung wie gewöhnlich ausgeführt. Vermehrt sich das Stickstoffvolumen nicht mehr, so nimmt man den Stickstoffsammler ab, stellt den Zweiwegehahn um und leitet erst Sauerstoff, sodann Luft durch den Apparat, wie bei der Elementaranalyse, worauf man das Chlorcalciumrohr zurückwägt. Die Analyse erfordert einen Zeitaufwand von 2—$2^1/_2$ Stunde, und die Beleganalysen weisen sehr brauchbare Zahlen auf. Die Methode ist auch von KEHRMANN und MESSINGER[1] sehr empfohlen worden. Sie entwickelten die Kohlensäure aus einem KIPPschen Apparat und schalteten hinter die Schwefelsäuretrocknung noch eine Röhre mit geschmolzenem und grob zerstoßenem Kaliumkarbonat ein, um ein Übergehen von Salzsäuredämpfen in das Verbrennungsrohr, welches das Gewicht des Chlorcalciumrohrs erhöht hätte, unmöglich zu machen. Die zur Füllung des KIPPschen Apparats dienende Salzsäure war durch Auskochen und der Marmor durch Evakuieren möglichst von Luft befreit. Schon HUFSCHMIDT[2] hat konstatiert, daß dadurch der Luftfehler auf ein Minimum reduziert wird. Er verfuhr bei seinen Analysen sogar so, daß er kochende Salzsäure in einem geeigneten Apparat auf Marmor wirken ließ, nachdem sich ergeben hatte, daß hierbei 3 Liter Kohlensäure nur 0,2 ccm von Kalilauge nicht absorbierbares Gas enthielten. BERNTHSEN[3] hatte bereits 3 Jahre früher Marmor so von Luft zu befreien empfohlen, daß man ihn in einer dickwandigen Flasche mit Wasser übergießt, und nunmehr diese evakuiert, wobei man von Zeit zu Zeit umschüttelt. Der Erfolg läßt nach ihm auch bei diesem Verfahren nichts zu wünschen übrig.

b) Methode von Kjeldahl (auch für Nitrokörper).

Die Methode, auf nassem Wege den Stickstoff quantitativ zu bestimmen, verdanken wir KJELDAHL.[4] Das Prinzip der Methode ist, die betreffende Substanz einige Zeit hindurch mit einer reichlichen Menge konzentrierter Schwefelsäure bis auf eine dem Siedepunkte der Säure naheliegende Temperatur zu erhitzen, und zwar unter Zugabe die Oxydation beschleunigender Mittel, das nunmehr vorhandene Ammoniak abzudestillieren und titrimetrisch zu bestimmen.

Da die zur Verwendung kommenden Reagenzien, Schwefelsäure, Natronlauge usw. nicht ganz frei von Stickstoffverbindungen sind, bestimmt man diesen Gehalt ein für allemal und zieht ihn von den erhaltenen Resultaten ab. Zu diesem Zwecke bereitet man eine für eine große Zahl von Analysen

[1] *B.* 24. 2172. — [2] *B.* 18. 1441 (1885). — [3] *Z. A.* 21. 63.
[4] *Z. A.* 1883. 366.

ausreichende Menge von Reagenzien auf einmal und führt mit ihnen unter Anwendung einer stickstofffreien Substanz, z. B. Zucker, eine Bestimmung nach KJELDAHL aus, die ihren in Rechnung zu ziehenden Gesamtgehalt an Stickstoff ergibt.

Über die der konzentrierten Schwefelsäure zuzusetzenden Mittel herrscht noch keine allgemeine Übereinstimmung; das ursprünglich verwendete Kaliumpermanganat ist vom Kupfersulfat und Quecksilber[1] abgelöst worden usw. Hernach hat GUNNING[2] das Kaliumsulfat vorgeschlagen, dessen Verwendung, sowie die des Quecksilberoxyds (siehe hierüber Ausführliches weiterhin) als sehr bequem und wirksam gelobt[3] werden. GUNNING verwendet ein Gemenge, welches er durch Zusammenschmelzen von 1 Teil K_2SO_4 mit 2 Teilen gewöhnlicher Schwefelsäure erhält. Die Masse ist bei Zimmertemperatur halb fest, schmilzt aber leicht und kann aus erwärmten Gefäßen bequem ausgegossen werden. 500—1000 mg des zu untersuchenden Stoffs werden in einem Kolben von ungefähr 300 ccm Inhalt — in größeren Kolben kann man aber leicht viel größere Mengen organischer Stoffe, z. B. 100 g Fleisch usw. zersetzen — mit rundem Boden, kurzem Hals und möglichst kreisrunder Öffnung mit 20—30 ccm des Gemenges auf einem BUNSENschen Gasbrenner erhitzt. Flüssigkeiten werden vorher, nötigenfalls unter Zugabe von etwas Säure, im Kolben zur beginnenden Trockne gebracht.

Zuerst entsteht ein starkes Aufschäumen, während Säure mit viel Wasser, später stärkere Säure entweicht. Benutzt man aber nach ARNOLD und WEDEMEYER[4] eine Mischung von 3 Teilen Schwefelsäure und 1 Teil Kaliumsulfat, so bleibt das starke Schäumen aus. Dieser Verlust an Säure und die damit verbundene Konzentrierung der Säure im Kolben darf natürlich nicht zu weit gehen. Man hat aber die Regulierung vollkommen in seiner Gewalt, denn die Säuredämpfe werden, wenn dem Kolben ein genau anschließender Trichter aufgesetzt und dessen Mündung mit einem Uhrglase verschlossen wird, beinahe vollkommen kondensiert und fließen zurück.

Sobald der Schaum sich zu legen anfängt, kann der Apparat sich selbst überlassen werden, und wenn man die Flamme so reguliert, daß die verdampfende Säure regelmäßig an den Wänden zurückfließt und die daran haftenden kohligen Stoffe herunterführt, so wird das Ziel in kurzer Frist erreicht. Man erhält, wofern keine färbenden Metalloxyde zugegen sind, ein weißes Produkt, das nach dem Erkalten gelöst und weiter verarbeitet wird. Die für die Zersetzung erforderliche Zeit ist nicht immer die gleiche. Oft genügt eine halbe Stunde, bisweilen weniger; mehr als $1^1/_2$—2 Stunden nimmt die Zersetzung mit dem Säuregemenge aber niemals in Anspruch. Die Beleganalysen weisen vorzüglich stimmende Zahlen auf.

KRÜGER[5] hat sehr Ausführliches über die Verwendung des Kaliumpyrochromats als Oxydationsmittel für diese Stickstoffbestimmung mitgeteilt. Die weitere Ausarbeitung der Methode hat FRITSCH zur gleichzeitigen Bestimmung des Kohlenstoffs und Stickstoffs geführt (siehe weiterhin).

Über die Apparatur ist wenig zu sagen, wenn man einen gut ziehenden Abzug für das sich entwickelnde schwefligsaure Gas zur Verfügung hat. Wo

[1] Vergleiche *P. Ar.* 46. 581. — [2] *Z. A.* 1889. 189.
[3] *B.* 28. R. 937. — [4] *P. Ar.* 52. 590. — [5] *B.* 27. 609.

dieses nicht der Fall ist, wird man sich des einige Seiten weiterhin zu beschreibenden Apparats von VOGTHERR bedienen, der, ohne Belästigung durch schweflige Säure, die Zerstörung der organischen Substanz sowie das spätere Abdestillieren des Ammoniaks im gleichen Apparate gestattet.

DAFERT,[1] welcher sich sehr ausführlich mit der Verwendbarkeit der KJELDAHLschen Methode beschäftigt hat, kommt zu dem Schlusse, daß sich die stickstoffhaltigen Körper in zwei Klassen teilen lassen, nämlich:

1. in solche, die ohne Vorbereitung nach der Methode untersucht werden können;
2. in solche, welche einer Vorbehandlung bedürfen.

Zu den direkt dem KJELDAHLschen Prozeß zugänglichen Körpern gehören nach ihm: alle Amine und Ammoniumbasen, die Pyridin- und Chinolinkörper, die Alkaloide, die Bitterstoffe, die Eiweißkörper und verwandte Substanzen. Höchstwahrscheinlich gehören auch die Indolabkömmlinge hierher usw.

Zur zweiten Gruppe gehören, allerdings mit einzelnen Ausnahmen, alle Nitro-, Nitroso-, Azo-, Diazo-, Hydrazo- und Aminoazokörper, die Verbindungen der Salpetersäure und der salpetrigen Säure, die Hydrazine und wahrscheinlich auch die Cyanverbindungen. So geben nach THIELE[2] Aminoguanidinderivate nach KJELDAHL nur einen Teil ihres Stickstoffs her, speziell die

Aminotetrazotsäure $H_2N—C\begin{matrix} ⟋N—N \\ \quad\quad | \\ ⟍NH—N \end{matrix}$ nur etwa den fünften Teil.

Nach DELÉPINE[3] eignet sich die KJELDAHLsche Methode auch nicht für Chloroplatinate. So erhielt er bei denen des Ammoniaks und Trimethylamins viel zu niedrige Zahlen. Dieses rührt nach ihm daher, daß aus dem Platinchlorid Chlor frei wird, welches aus der Base Stickstoff in Freiheit setzt.

$$(NH_4)_2PtCl_6 + Cl_6 = PtCl_4 + 8HCl + N_2.$$

Für Nitrokörper empfiehlt DAFERT folgende von ihm als die rationellste ermittelte Vorbehandlung:

Man löst die zu analysierende Verbindung in 10 ccm Alkohol (oder, wenn sie sehr widerstandsfähig ist, unmittelbar in gewöhnlicher konzentrierter Schwefelsäure), versetzt mit Zinkstaub und erwärmt unter Hinzufügen von 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure bis zum völligen Verjagen des Alkohols. Ist dieses erfolgt, so fügt man 10 ccm des von KREUSLER empfohlenen Säuregemisches aus 1 Liter konzentrierter Schwefelsäure und 200 g Phosphorsäureanhydrid und ein wenig Quecksilber zu und arbeitet wie bei gewöhnlichen Körpern. Auf gleiche oder ähnliche Weise behandelt, lieferten auch die von DAFERT untersuchten Nitrosokörper und ebenso eine Azoxyverbindung ganz gute Resultate.

Nach CHENEL[4] soll man Nitroverbindungen, um in ihnen nach der KJELDAHLschen Methode den Stickstoff bestimmen zu können, mit Jod und Phosphor reduzieren. Er verfuhr z. B. so mit dem Nitronaphtalin, das auf diese Art zu Naphtylamin reduziert sehr genaue Resultate gab.

---

[1] *Z. A.* 27. 224 (1888). — [2] *Ann.* 270. 56. — [3] *Cr.* 120. 152.
[4] *B. Par.* 3. 7. 324.

Wie WERHAHN[1] mitgeteilt hat, läßt sich sogar die Bestimmung des Stickstoffgehalts der Schießbaumwolle mit größter Genauigkeit nach KJELDAHL ausführen. Dazu werden etwa 0,5 g Nitrozellulose im Kölbchen mit 15 ccm einer 6 % Phenol enthaltenden reinen konzentrierten Schwefelsäure übergossen, welches Mittel JODLBAUER[2] empfohlen hat. Das Kölbchen wird wiederholt geschwenkt, bis vollständige Lösung erfolgt ist. Ist diese erreicht, so werden 5 g reines kristallisiertes Natriumhyposulfit zugefügt, und auch jetzt wird das Kölbchen bis nach Beendigung der eintretenden Reaktion geschwenkt, um ein Übersteigen des stark schäumenden Gemisches zu verhüten. Nunmehr werden 0,5 g metallisches Quecksilber und weitere 15 ccm reine konzentrierte Schwefelsäure eingegossen, worauf bis zur Vollendung der Umsetzung erhitzt wird.

Danach ist wohl anzunehmen, daß sich der Stickstoff aller Nitroverbindungen bei entsprechender Vorbehandlung nach der KJELDAHLschen Methode bestimmen läßt.

Mit **Quecksilberoxyd**[3] arbeitet Verfasser folgender Art:

In einen Kolben aus Jenenser Glas, der etwa 150 ccm fast und einen recht langen Hals hat, bringt man die Substanz, deren Stickstoffmenge bis zu 0,03 g betrage. Festes Analysenmaterial schüttet man hinein, flüssiges läßt man aus der Pipette direkt hineinlaufen. Dazu gibt man 7—8 ccm einer Schwefelsäure von 15 % SO_3-Gehalt, die man zum Ausschluß jeder Gefahr für den Mund des Experimentierenden nicht mit der Pipette aufsaugt, sondern in einem kleinen Meßzylinder abmißt, und fügt noch 0,4 g Quecksilberoxyd zu. Das beim Anwärmen eintretende Schäumen legt sich bald, worauf bis zum Wasserhellwerden der Flüssigkeit stark erhitzt wird. Wegen der namentlich anfangs infolge der Reduktion von SO_3 durch die organische Substanz entweichenden schwefligen Säure muß man unter einem Abzuge arbeiten, wenn man nicht den VOGTHERRschen Apparat benutzt.

Die Verarbeitung flüssiger Substanzen findet ganz in derselben Art statt. Gibt man z. B. 10 ccm Harn in den Kolben, hernach die Schwefelsäure, wobei natürlich starke Erwärmung eintritt, und fügt Quecksilberoxyd zu, so entweicht beim Erhitzen so viel verdünnte Säure, daß das Zurückbleibende in Gegenwart des Quecksilberoxyds die organische Substanz völlig zerstört, und zugleich allen Stickstoff in Ammoniak überführt.

Das Erhitzen kann auf dem Sandbade, auf dem Drahtnetz, auch auf kleiner freier Flamme erfolgen. Hat man viele KJELDAHL-Bestimmungen nebeneinander zu machen, so bedient man sich etwa des nebenstehend abgebildeten Ofens nach TAYLOR von besonderer Form.

Die bei Verwendung von Quecksilberoxyd als Oxydationsmittel erhaltene Flüssigkeit füllt man in einen Rundkolben von etwa $^3/_4$ Liter Inhalt über, wobei man durch reichliches Nachspülen mit Wasser für quantitatives Arbeiten sorgt. Zu der Lösung gibt man 80 ccm einer 25prozentigen Natronlauge mit der Vorsicht, daß man anfangs nur so viel zusetzt, daß die sehr warm werdende Flüssigkeit schwach sauer bleibt. Nachdem sie unter der Wasserleitung abgekühlt worden ist, fügt man erst den Rest der Lauge zu, weil

[1] *Ch. Z.* 16. 1278. — [2] *B.* 27. 1633. — [3] Nach WILFARTH *C.* 1885. 113.

jetzt die Gefahr des Entweichens von Ammoniak aus der alkalischen Lösung keine große ist. Immerhin arbeitet man rasch. Wie man bei schief liegendem Kolben verfahren kann, siehe S. 316.

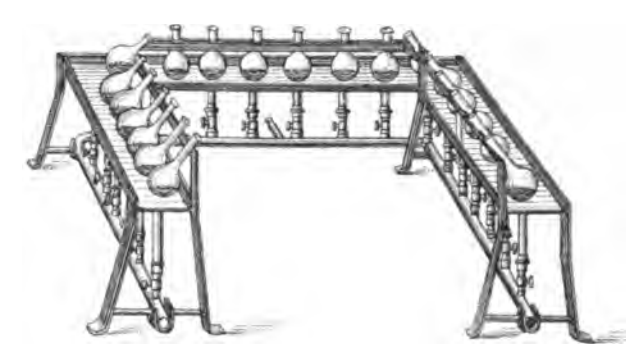


Fig. 151. TAYLOR-Ofen für Stickstoffbestimmungen nach KJELDAHL.

Hat man mit der GUNNINGschen Lösung gearbeitet, so verfährt man in gleicher Weise, nur braucht man mehr Natronlauge.

Nachdem man noch 1—2 g **Zinkstaub** in den Kolben gegeben, die das Stoßen der alkalischen Flüssigkeit während des Kochens völlig aufheben, treibt man nunmehr das Ammoniak über, wobei man aus den weiterhin anzugebenden Gründen nur anfangs kühlt. Die Flüssigkeit im Kolben wird nicht übermäßig dick, wenn man den in Figur 152 abgebildeten Apparat dem Destillierkolben aufsetzt, der nach Art eines Rückflußkühlers wirkt, und durch den auch das Überspritzen alkalischer Flüssigkeit in die Vorlage völlig unmöglich wird. Die Länge dieses Aufsatzes beträgt ca. 25 cm, sein Durchmesser im weiten Teil 3,2 cm. *A* geht durch den Stopfen des Destillierkolbens, während *B* zum Kühler führt. Die untere seitliche Öffnung bei *A* (siehe im Abschnitt Destillieren) zeigt sich hierbei von ganz besonderer Wirksamkeit. Ohne dieselbe werden die zurücklaufenden Tropfen, welche den Gasen den Durchgang verwehren, durch die ganze Länge des Aufsatzes fortwährend hin- und hergeschleudert, während nach ihrem Anbringen dieses sofort aufhört, und eine kleine Flüssigkeitssäule, von der die Tropfen abfallen, dauernd das direkte Hinaufspritzen unmöglich macht. Der Zinkstaub kann hier nicht durch Stückchen granulierten Zinks[1] vertreten werden, denn wenn auch diese das Stoßen der siedenden alkalischen Flüssigkeit fast ebensogut beseitigen, so sind sie doch nicht imstande, jene geringen Mengen Stickstoff, welche das Quecksilber in Form aminartiger Bindung festhält, von ihm zu trennen, während diese in Gegenwart von Zinkstaub als Ammoniak mit übergetrieben werden. Wendet man daher keinen Zinkstaub

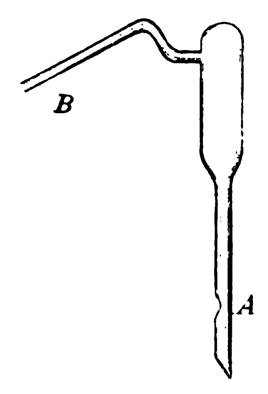


Fig. 152. Destillieraufsatz für Ammoniakbestimmungen nach LASSAR-COHN.

[1] *P. Ar.* 52. 591.

an, so ist die Zugabe von Schwefelkaliumlösung nach dem Zusatz der Natronlauge unerläßlich, weil sie erst das Ammoniak der aminartigen Quecksilberverbindung in Freiheit setzen und mit übertreibbar machen muß.

Bei allen den Vorzügen, die das so brauchbare KJELDAHLsche Verfahren der Stickstoffbestimmung aufweist, sagt VOGTHERR,[1] hat es doch den unbestreitbaren Nachteil, daß es einer großen Apparatur bedarf, wenn man eine Reihe von Bestimmungen nebeneinander machen muß. Nicht zum geringsten stört dabei die massenhafte Entwicklung von Schwefeldioxyd, welche dem Arbeiter überhaupt lästig fällt und die Benutzung eines guten Abzugs zur unbedingten Notwendigkeit macht. Man bedient sich gegenwärtig der Zersetzungskolben, welche einzeln oder zu mehreren in einem eigens dafür konstruierten Sandbade erhitzt wurden und ohne Abzug oder wenigstens ohne einen besonders luftigen Ort nicht benutzt werden können. Die schwefelsaure Lösung wird später meist in einen neuen Kolben gebracht und hier mit Natronlauge, erst mit, später ohne Kühlung, teils mit, teils ohne Wasserdampfstrom destilliert und das gebildete Ammoniak in titrierter Schwefelsäure aufgefangen. Er hat nun im Laufe der Zeit durch verschiedene mißliche Erscheinungen des Unterrichtslaboratoriums veranlaßt, einer geeigneten Vereinfachung der KJELDAHL-Operationen seine Aufmerksamkeit geschenkt und ist allmählich zu einer Form der KJELDAHL-Apparate gekommen, welche gestattet, ohne Anwendung eines Abzugs oder besonders zugigen Ortes die Verbrennung der Stickstoffsubstanz und in demselben Kolben auch die Destillation des Ammoniak vorzunehmen. Der bereits vielfach benutzte Apparat hat folgende Einrichtung.

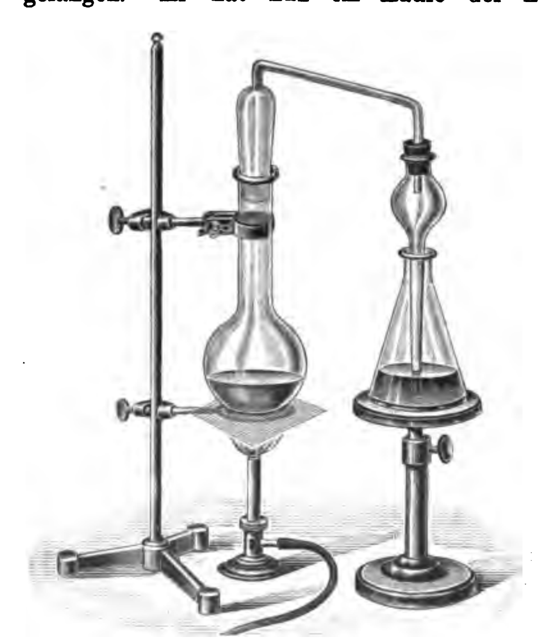


Fig. 153. KJELDAHL-Apparat nach VOGTHERR.

Ein senkrecht stehender Jenenser KJELDAHL-Kolben von 500 ccm Inhalt trägt an der Öffnung eine luftdicht eingeschliffene Glocke, welche in die seitlich abfallende Destillationsröhre ausläuft. Die letztere ist nochmals senkrecht nach abwärts gebogen und mündet hier durch einen Kork oder Gummipfropfen in das birnförmig erweiterte Absorptionsrohr, dessen unteres offenes Ende in die Vorlage, einen Erlenmeyerkolben oder ein geeignetes anderes Gefäß taucht, welches die Absorptionsflüssigkeit enthält. Diese Einrichtung dient nun

[1] *Ch. Z.* 1903. 988.

sowohl zur Verbrennung der Substanz mit Schwefelsäure, als auch zur Destillation des abgeschiedenen Ammoniaks, und zwar in folgender Weise: Der Kolben wird, wie üblich, mit der Substanz beschickt, diese mit 15 bis 20 ccm Schwefelsäure, Phosphorschwefelsäure, Phenolschwefelsäure usw. übergossen und die eventuellen Zutaten hinzugefügt, das Destillationsrohr aufgesetzt und die Absorptionsbirne angefügt, deren freier Schenkel in ein Gefäß mit Natronlauge taucht. Bei dem nun folgenden Erhitzen werden Luft und Schwefeldioxyd ausgetrieben; unter starker Blasenentwicklung wird das Schwefeldioxyd von der Natronlauge zu Natriumsulfit und Natriumbisulfit gelöst, während nichts oder fast nichts davon in den Arbeitsraum entweicht. — Ist die Bildung von Schwefeldioxyd vorüber, so hört die Gasentwicklung auf, und nun setzt man die Vorlage mit Natronlauge so tief, daß die untere Öffnung der Absorptionsbirne über dem Niveau der Flüssigkeit hängt. Bei weiterem Erhitzen beginnt jetzt die Schwefelsäure sich zu verflüchtigen; sie verdichtet sich aber schon in dem langen Halse des Entwicklungskolbens und fließt fast ohne Verlust zurück, wobei sie die an der Wandung hängenden Kohleteilchen mit hinabreißt. Nach 1—2stündigem Erhitzen ist der Kolbeninhalt weiß oder zart gelb. Man unterbricht darauf das Erhitzen, läßt abkühlen, nimmt den Aufsatz und die Absorptionsbirne ab und spült beide mit Wasser ab, bis sie keine Spur Säure mehr enthalten. Dann verdünnt man den Kolbeninhalt mit 100 ccm destilliertem Wasser, wobei man bei der tadellosen Kühlung und der Widerstandsfähigkeit des Jenenser Kolbens nicht im geringsten nötig hat, mit dem Wasserzusatze zur Schwefelsäure besonders ängstlich zu sein, läßt durch einen Röhrentrichter das 10fache Volumen der angewendeten Schwefelsäure an Natronlauge von 15 % auf den Boden des Entwicklungskolbens fließen, fügt etwas Zink oder Zinkstaub zu, setzt Aufsatz und Absorptionsbirne auf und fängt das bei dem nun folgenden Erhitzen entwickelte Ammoniak in titrierter Säure auf, deren Überschuß man schließlich mit titrierter Kalilauge oder mit Barytwasser bestimmt. Als Indikator dient Rosolsäure. Ein Überspritzen von Natronlauge soll nicht vorkommen. Man kann z. B. mit zehn Apparaten im Zimmer gleichzeitig arbeiten ohne von schwefliger Säure belästigt zu werden.

Nun noch einiges über das Auffangen des Ammoniaks, wenn man sich nicht des Vogtherrschen Apparates bedient. Man fängt es meist in einer Flasche auf, welche man auch, wie wir es bei Figur 154 sehen, verschließen kann, und die man mit Wasser beschickt, dem man etwas mehr, als dem zu erwartenden Ammoniak entspricht, an $^1/_{10}$ Normalschwefelsäure, meist also zwischen 25 und 50 ccm, zufügt. Wie die Erfahrung lehrt, dauert es aber verhältnismäßig lange, bis alles Ammoniak in die Vorlage gelangt. Nach Benedict[1] hat das seinen Grund darin, daß die im Kühler sich niederschlagende Feuchtigkeit das Ammoniak in der Kälte lange Zeit festhält. **Entfernt man aber, nachdem man 15 Minuten unter Kühlung destilliert hat, das Wasser aus dem Kühler, so daß jetzt das Kühlrohr heiß wird,** und destilliert dabei weiter, bis sich der Inhalt der Vorlage erwärmt, was etwa 5 Minuten erfordert, so sind in dieser Zeit auch die letzten Spuren Ammoniak übergetrieben. Dieses Prinzip findet also auch beim Vogtherrschen Apparate Anwendung.

[1] *Am. Ch.* 22. 259.

Nach HOPKINS[1] sollen Ammoniakverluste dadurch vorkommen können, daß, selbst wenn das Ende des Kühlrohrs in die vorgelegte Säure taucht, über dem Kühlerende sich nicht die zur Ammoniakbindung nötige Menge Säure befindet. Man wird dieser Beobachtung zufolge das vorgelegte Säuregefäß öfters umschütteln müssen.

Jeder Kubikzentimeter der angewandten $^1/_{10}$ Normalsäure zeigt also 0,0014 g Stickstoff an. Die überschüssig vorgelegte Menge titriert man mit $^1/_{10}$ Normalnatronlauge zurück. Als Indikator verwendet Verfasser MAYSsche[2] Lackmuslösung, die man folgender Art erhält: 100 g Lackmus werden ohne vorheriges Pulvern mit 700 ccm Wasser zum Kochen erhitzt, und dieses wird alsdann abgegossen. Der Rückstand wird nochmals mit 300 ccm Wasser aufgekocht. Die vereinigten Auszüge läßt man 1—2 Tage absitzen, säuert deren Filtrat eben mit Salzsäure an und dialysiert so lange, bis im Wasser keine Salzsäure mehr nachzuweisen ist, was man bei öfterem Wasserwechsel im Laufe von 8 Tagen erreicht. Die Lösung bewahrt man in einer mit einem Wattebausch verschlossenen Flasche auf. Sie setzt im Laufe von Monaten immer wieder feste Substanzen ab, von denen sie abfiltriert wird, bleibt aber jahrelang gegen Säuren und Alkalien äußerst empfindlich.

Von Zeit zu Zeit tauchen immer noch Angaben auf, denen zufolge das KJELDAHLverfahren versagen soll. So teilten KUTSCHER und STEUDEL[3] im Jahre 1903 mit, daß es für Stickstoffbestimmungen in Körpern wie Kreatin, Lysin, Harnsäure nicht brauchbar sei. Eine Nachprüfung dieser auffälligen Ergebnisse durch BEGER, FINGERLING und MORGEN[4] zeigte jedoch, daß die Mißerfolge nicht an der Methode sondern ihrem mißverständlichen Gebrauch durch die erstgenannten Autoren gelegen haben.

α) Gleichzeitige Bestimmung von Kohlenstoff und Stickstoff.

FRITSCH[5] hat ein Verfahren zur gleichzeitigen Bestimmung von Kohlenstoff und Stickstoff angegeben. Es beruht auf einer Kombination der MESSINGERschen Kohlenstoff- mit der KJELDAHLschen Stickstoffbestimmung. Hinsichtlich der Brauchbarkeit seiner Methode äußert er sich dahin, daß das Verfahren der Oxydation mit Kaliumpyrochromat, das auch er an Stelle der von MESSINGER empfohlenen Chromsäure anwendet, zur Bestimmung des Kohlenstoffs nach seinen bisherigen Erfahrungen für alle organischen Substanzen in Anwendung kommen kann. Doch dürfte dasselbe zur gleichzeitigen Bestimmung von Stickstoff nur dann brauchbar sein, wenn solche Stoffe zur Analyse vorliegen, welche, wie schon DAFERT gefunden hat (siehe Seite 309), der KJELDAHLschen Methode direkt zugängig sind.

Die Kohlenstoffbestimmung führt er mit der von KÜSTER und STALLBERG vereinfachten Apparatur aus. Sie hat bei ihm folgende Gestalt angenommen.

Vor der Vornahme der Wägungen wird das bereits im Sauerstoffstrom ausgeglühte Verbrennungsrohr angeheizt. Feste Stoffe werden in der Weise abgewogen, daß man die Substanz in ein etwa 20 cm langes und 1 cm weites, an einem Ende zugeschmolzenes Glasrohr einfüllt, wägt, dann das Rohr wagerecht in das Kölbchen bis etwa zur Mitte der Kugel einführt, das Kölbchen nunmehr senkrecht stellt, durch Klopfen an dem Rohr das Hinabgleiten

[1] *Am. Ch.* 20. 951. — [2] *Z. A.* 25. 402. — [3] *Z.* 39. 12. — [4] *Z.* 39. 332.
[5] *Ann.* 294. 79.

der Substanz bewirkt, und endlich das Rohr zurückwägt. Flüssige nicht leichtflüchtige Stoffe werden wohl am besten in etwa 2 cm lange und 1 cm weite Glasröhrchen eingewogen, welche man vorsichtig in das Kölbchen hinabgleiten läßt.

Zu der im Kölbchen befindlichen Substanz gießt man durch einen Trichter mit genügend langem Ansatzrohr 20 ccm konzentrierte kohlenstofffreie (siehe Seite 295) Schwefelsäure mit der Vorsicht, daß das Rohr ganz wenig in die Kugel hineinragt, das Spritzen möglichst vermieden wird und daß beim Herausnehmen des Trichters die Wandungen des Kölbchenhalses nicht mit Schwefelsäure benetzt werden.

Nunmehr wird das für Zuleitung der Luft bestimmte Rohr eingesetzt und an seinen Stutzen mit Hilfe eines glatten Gummischlauches das Rohr, welches das feingepulverte Kaliumpyrochromat enthält, angefügt. Die Menge desselben ist nach KRÜGER,[1] der unter gleichzeitiger Oxydation des Kohlenstoffs die Methode der Bestimmung des Stickstoffs nach KJELDAHL in Benzol-, Pyridin- und Chinolinderivaten ebenfalls sehr genau erforscht hat, so zu bemessen, daß etwa 0,5 g mehr abgewogen werden als zur vollständigen Oxydation sich berechnen. FRITSCH hat für 0,2—0,3 g Substanz stets 5 g Pyrochromat angewendet. Dasselbe war durch dreimaliges Umkristallisieren aus Wasser gereinigt, worauf es sich als chlorfrei erwies.

Das in erwähnter Weise beschickte Kölbchen wird sodann mittels Klammer an einem Stativ befestigt und durch einen Gummischlauch mit dem U-Rohr, welches die mit Schwefelsäure getränkte Glaswolle enthält, verbunden. Schließlich wird der Kaliapparat an das Chlorcalciumrohr angesetzt und gleichzeitig das Verbrennungsrohr stärker erhitzt.

Es ist nicht nötig, vor dem Anbringen des Kaliapparats einen kohlensäurefreien Luftstrom durch den Apparat zu leiten, denn vorausgesetzt, daß er kohlensäurehaltige Luft enthielte, würde, da der Rauminhalt der Apparate — Kölbchen bis Chlorcalciumrohr — etwa 200 ccm beträgt, das Gewicht des Kohlendioxyds nur 0,000 12—0,000 13 ausmachen, eine Menge, die für das Ergebnis der Analyse belanglos ist.

Unter Durchleiten eines langsamen Luftstromes, dessen Stärke mit Hilfe eines Quetschhahnes reguliert wird, kann nun mit der Oxydation begonnen werden. Durch Klopfen an dem Lufteinleitungsrohre bewirkt man ein allmähliches Hinabgleiten des Kaliumpyrochromats in das Kölbchen. Bei sehr leicht oxydierbaren Stoffen z. B. hydrierten Isochinolinderivaten, mußte wegen der leichten Oxydierbarkeit der Substanz, wobei neben starker Erwärmung der schwefelsauren Lösung häufig Nebelbildung zu beachten ist, anfangs durch Einstellen des Kölbchens in ein Becherglas mit kaltem Wasser gekühlt werden. Im übrigen tut man gut, das allmähliche Zufügen des Kaliumpyrochromats so zu regulieren, daß nach etwa 5 Minuten $^1/_4$ bis $^1/_3$ der Menge desselben eingeschüttet ist, nach welchem Zeitraume dann unter Selbsterhitzung und Schäumen der Kohlendioxydentwicklung lebhaft zu werden beginnt. Im Laufe der folgenden 10 Minuten wird der Rest des Bichromats mit der Maßnahme eingeschüttet, daß die Gasentwicklung im Kölbchen eine ziemlich lebhafte und gleichmäßige bleibt. Läßt dieselbe nunmehr nach, so wird ein Bunsenbrenner mit Schornstein und möglichst kleiner etwa 1 cm

[1] *B.* 27. 609.

hoher leuchtender Flamme unter das Kölbchen gestellt. Schon bei der Einspannung des Kölbchens in die Klammer hat man dafür Sorge getragen, daß der Boden des Kölbchens von der Brenneröffnung etwa 10 cm entfernt ist. Die Flamme wird in dem Maße, wie die Gasentwicklung nachläßt, allmählich vergrößert. Man erhitzt so lange, bis die Flüssigkeit im Kölbchen grün geworden ist und ein hellgrüner, schlammiger Niederschlag von Chromikaliumsulfat sich abzuscheiden beginnt. Wasser und etwaige übergerissene Schwefelsäure werden von der mit Schwefelsäure getränkten Glaswolle zurückgehalten. Die Flamme wird jetzt entfernt, und noch etwa 10 Minuten lang ein lebhafter Luftstrom durch den Apparat geleitet, dann wird der Kaliapparat abgenommen. Zur

Ausführung der Stickstoffbestimmung

wird der Oxydationsrückstand in einen Destillatierkolben gespült. Mitunter haftet am Boden des Kölbchens eine geringe Menge des grünen Niederschlags so fest, daß sie durch Wasser nicht abgespült werden kann. Nach 2—3maligem Ausziehen dieses Rückstandes mit heißem Wasser kann man sicher sein, alles Ammonsulfat ausgewaschen zu haben. Durch Erhitzen mit verdünntem Alkali, Ausspülen mit Wasser und erneutes Erhitzen mit verdünnter Salzsäure läßt sich das Gefäß leicht reinigen. Man gießt nun noch so viel Wasser in den Destillierkolben, daß der Inhalt desselben etwa 300 ccm beträgt, setzt einen geeigneten Aufsatz auf, verbindet ihn mit dem Kühler und diesen mit der Vorlage, welche mit einem geringen Überschuß an titrierter Säure und etwa 50 ccm Wasser beschickt ist. In die Biegung des mit einem Bunsenventil versehenen Rohrs bringt man durch Umschwenken der Vorlage einige Tropfen der Absorptionsflüssigkeit, so daß die bei beginnendem Destillieren durch das Rohr entweichende Luft von der verdünnten titrierten Flüssigkeit gewaschen wird; mit Hilfe dieser Einrichtung kann man auch das Tempo der Destillation gut beobachten. Um nun das Ammoniak aus der im Kolben befindlichen Flüssigkeit auszutreiben, gießt man 80 bis 90 ccm 30prozentiger Natronlauge durch einen in den Tubus des Kugelaufsatzes eingesetzten Trichter zu. Wenn der Kolben genügend schief gestellt ist, läuft die Natronlauge am Halse des Kolbens so in denselben hinab, daß sie sich nicht mit demselben mischt. Nach gutem Umschütteln, welches erst die Ammoniakentwicklung in Gang bringt, destilliert man anfangs mit kleiner schwach leuchtender Flamme so, daß die Ammoniakentwicklung nicht stürmisch, sondern möglichst gleichmäßig verläuft. Auch hier wird sich die Zugabe von Zinkstaub zum Destillationsgemisch empfehlen, damit es nicht schäumt, wenn auch FRITSCH sie nicht vorschreibt. Später vergrößert man die Flamme und treibt ein Drittel des Kolbeninhalts über. Sobald die Flamme unter dem Kolben ausgelöscht wird, muß auch das BUNSENsche Ventil entfernt werden. FRITSCH benutzt als Absorptionsflüssigkeit $^1/_{10}$ n-Salzsäure und weiter titrierte Barythydratlösung sowie Methylorange als Indikator.

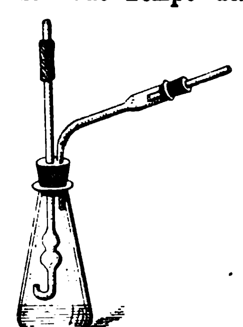


Fig. 154. Ammoniakabsorptionsflasche nach FRITSCH.

Bei einiger Übung erfordert die ganze Analyse nach ihm $1^1/_2$ Stunden und zwar:

Wägungen und Herrichtung der Apparate	15 Minuten
Einschütten von $^1/_3$ des Pyrochromats	5 „
Einschütten von $^2/_3$ des Pyrochromats	10 „
Erhitzen des Oxydationsgemisches	15 „
Durchleiten von Luft	10 „
Abnahme der Apparate und Überspülen des Oxydationsgemisches in den Destillationskolben	5 „
Destillieren	15 „
Zurücktitrieren	5 „
Wägung und Rechnungen	10 „

c) Methode von Will-Varrentrapp.

Die Methode von WILL-VARRENTRAPP beginnt schon fast der Vergessenheit anheimzufallen, aber es sollen Fälle vorkommen, wo sie allein zu richtigen Analysenzahlen führt. So teilt GRÜNHAGEN[1] mit, daß die Methode KJELDAHLS bei Stickstoffbestimmungen im Methylendiparatoluidin, $CH_2<\begin{matrix}NH.C_6H_4.CH_3\\NH.C_6H_4.CH_3\end{matrix}$ und ihm nahestehenden Basen versagt, obwohl man hier gewiß zur Annahme berechtigt ist, daß ihr Stickstoffgehalt mit Leichtigkeit in Ammoniak übergehen wird. Von ihm wurden jedoch reichlich 3 $^0/_0$ Stickstoff zu wenig gefunden. Zuerst hatte er die Bestimmungen nach der DUMASschen Methode ausgeführt, wobei er aber ebenfalls immer zu wenig Stickstoff erhalten hatte. Dieses mochte daran liegen, daß die beim Verbrennen mit Kupferoxyd zurückbleibende Kohle Stickstoff zurückhielt, denn auch bei der Elementaranalyse der Substanz im Sauerstoffstrom war es sehr schwer gewesen, die letzten Partikelchen graphitartig abgeschiedener Kohle zu verbrennen. Nur die Methode von WILL und VARRENTRAPP[2] lieferte ihm ein mit der Berechnung übereinstimmendes Resultat.

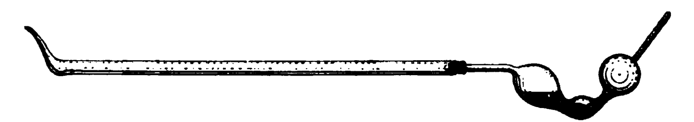


Fig. 155. Stickstoffbestimmung nach WILL-VARRENTRAPP.

BERZELIUS und PLANTAMOUR[3] teilten im Jahre 1841 mit, daß es möglich scheine, den Gesamtstickstoff stickstoffhaltiger Körper beim Glühen mit Alkalien in Ammoniak überzuführen und so zu bestimmen. Kurz darauf veröffentlichten bereits WILL und VARRENTRAPP ihre auf der gleichen Voraussetzung basierte Methode, bei der ihnen der Natronkalk als fixes Alkali diente.

Auch diese Methode ist, das sei von vornherein bemerkt, für Nitrokörper unbrauchbar.

Zur Herstellung des Natronkalks trägt man 2 Teile Ätzkalk in eine Lösung von 1 Teil Ätznatron in Wasser ein, dampft ab und glüht den Rückstand schwach. Das fein gepulverte Analysenmaterial wird mit etwa dem zehnfachen Gewicht an Natronkalk gemischt, und in ein ca. 30 cm langes,

[1] *Ann.* 256. 289 u. 293. — [2] *Ann.* 39. 257. — [3] *J. pr. Ch.* 1. 23. 23.

auf einer Seite zu einer Spitze ausgezogenes Verbrennungsrohr gebracht, worauf das Rohr weiter mit Natronkalk gefüllt wird. An das offene Ende befestigt man eine Vorlage von der abgebildeten Form, in die man verdünnte Salzsäure gegeben hat. Das Rohr wird sodann rückwärtsschreitend im Verbrennungsofen erhitzt. Um den zum Schluß noch im Rohr vorhandenen Rest des Ammoniaks in die Vorlage zu bringen, verbindet man letztere mit einer sehr schwach saugenden Luftpumpe und bricht die Spitze des Verbrennungsrohrs ab. Das in die Vorlage übergegangene Ammoniak bestimmte man früher meist als Platinsalmiak. Bequemer wird es aber sein, den Inhalt der Vorlage nach Zugabe von Natronlauge und Zinkstaub zu destillieren, und seinen Ammoniakgehalt maßanalytisch festzustellen.

Man darf die Verbrennung nicht rasch erfolgen lassen. Höchstens eine Blase soll in der Sekunde die Vorlage passieren. Sollte die vorgelegte Säure trübe oder gelblich werden, so ist die Bestimmung als mißlungen anzusehen. Auch soll man nicht mehr als 0,5 g, und bei stickstoffreichen Substanzen nur 0,3 g Substanz zur Analyse verwenden.

Bestimmung der Halogene und des Schwefels.

Die Halogene und den Schwefel haben wir in einen Abschnitt zusammengezogen, weil manche hier zu besprechenden quantitativen Bestimmungsweisen ihnen insofern gemeinsam sind, als die Zerstörung der organischen Substanz auf dieselbe Art erfolgt, nämlich durch Salpetersäure oder durch Natriumsuperoxyd.

A. Qualitativ.

a) Für Halogene.

Chlor, Brom und Jod weist man qualitativ meist so nach, daß man die betreffenden Substanzen mit Kalk glüht, wobei das Halogen sich mit diesem verbindet. Der Glührückstand wird mit Wasser und Salpetersäure in Lösung gebracht, worauf man im Filtrat die Halogene in üblicher Art nachweist. Körper aber wie Monochlorbenzol, Monochlortoluol, lassen sich nicht leicht durch ein wenig Kalk zersetzen.

Hat man Natriumsuperoxyd zur Hand, so weist man am besten Chlor, Brom und Jod mit seiner Hilfe nach PRINGSHEIM[1] nach. Man verfährt folgender Art: Zu einer abgewogenen Menge Natriumsuperoxyd fügt man den 25ten Teil ihres Gewichts einer Substanz, die viel Kohlenstoff und Wasserstoff enthält und nicht hygroskopisch ist, wie z. B. Naphtalin, Zimtsäure usw. Die Mischung verwahrt man zur gelegentlichen Benutzung in einer gut verschlossenen Flasche. Eine kleine Messerspitze des Oxydationsgemisches bringt man in eine Eisenéprouvette, — wodurch man ein Reagenzglas erspart — mischt einige Körnchen der zu untersuchenden festen oder ein paar Tropfen der flüssigen Substanz hinzu und erhitzt im Bunsenbrenner, bis die Reaktion eintritt, was sich durch ein deutlich wahrnehmbares Geräusch zu erkennen gibt. Darauf kühlt man die Eprouvette ab und löst das Reaktionsprodukt in wenig Wasser. Alsdann teilt man die Lösung in zwei Teile und säuert den einen mit Salpeter-, den andern mit Salzsäure an. Einen Teil der salpetersauren Lösung

[1] *B.* 37. 2156.

verwendet man zum Nachweis von Halogen durch Fällen mit Silbernitrat (einen anderen zur Phosphorerkennung mit molybdänsaurem Ammonium). Der mit Salzsäure angesäuerte Teil dient zum Nachweis von Schwefel.

KASTLE und BEATTY[1] oxydieren die auf Halogene zu prüfende Substanz mit chlorfreiem Kupfer- und Silbernitrat. Dieses Gemisch oxydiert die organische Substanz vollständig, wobei das Halogen sich mit dem Silber verbindet. Man mischt 0,1 g der nicht flüchtigen Substanz mit 0,5 g des Gemenges und erhitzt im Glasröhrchen, aber nicht über Dunkelrotglut hinaus. Auf die erkaltete Masse gibt man etwas Wasser, verdünnte Schwefelsäure, und dann Zinkstückchen. Nach kurzer Zeit filtriert man, und prüft das Filtrat auf Halogen. Handelt es sich um sehr flüchtige Substanzen, so leitet man deren Dämpfe in einem passend gebogenen Röhrchen über das zum Schmelzen erhitzte Gemisch der Metallnitrate, wobei man ebenfalls bis zur sicheren Zersetzung der Nitrate erhitzt.

Mit sehr wenig Substanz ist das von BEILSTEIN[2] angegebene Verfahren ausführbar. Zum Nachweis der Halogene erhitzt man nach ihm die Verbindung mit reinem Kupferoxyd, daß sich im Öhr eines Platindrahts befindet, zuerst in der inneren, dann in der äußeren Flamme des Bunsenbrenners. Grünfärbung zeigt die Anwesenheit von Halogenen an, und deren Dauer gestattet einen Schluß auf die ungefähre Menge. Die Reaktion gelingt auch mit so leichtflüchtigen Körpern, wie Jodmethyl und Chloroform.

b) Für Schwefel.

Für den qualitativen Nachweis von Schwefel kommt sowohl die Feststellung seiner Anwesenheit als auch der sichere Nachweis seiner Abwesenheit in Betracht, letzteres namentlich in der Chemie der organisierten Stoffe. Weiter ist es oft erwünscht zu wissen, ob im Analysenmaterial der Schwefel im oxydierten oder nicht oxydierten Zustande vorhanden ist; auch dieses läßt sich häufig leicht feststellen.

Seinen Nachweis mittels Natriumsuperoxyd lernten wir bei der Besprechung des quantitativen Halogennachweises mittels dieses Reagens soeben gleich mit kennen.

Abgesehen hiervon verfährt man am besten nach der Methode von VOHL.[3] Ihr zufolge erhitzt man die zu untersuchende Verbindung im Glasröhrchen mit Natrium, löst die Schmelze in Wasser und setzt Nitroprussidnatriumlösung zu, worauf eine eintretende blauviolette Färbung die Anwesenheit von Schwefel feststellt.

HORBAZEWSKI[4] konstatierte die Abwesenheit von Schwefel folgender Art z. B. im Elastin: 2 g davon wurden in konzentrierter kochender Kalilauge gelöst und in die erkaltete Lösung Chlor im Überschuß eingeleitet. Nach dem Übersättigen mit Salzsäure ward gekocht, bis sich kein Chlor mehr entwickelte, und die heiße Flüssigkeit mit Chlorbariumlösung versetzt. Als sich selbst nach 48 Stunden keine Spur einer Trübung zeigte, war die Abwesenheit von Schwefel erwiesen.

Aus den Ergebnissen dieser beiden Methoden ist also nicht zu ersehen, in welcher Form der Schwefel in der zu analysierenden Verbindung vorhanden ist. Nach VOHL läßt sich aber dieses mit Hilfe folgender Lösung feststellen.

---

[1] *Am. Ch.* 19. 412. — [2] *B.* 5. 620. — [3] *Z. A.* 1863. 442. — [4] *Z.* 6. 331.

Man vermischt 1 Teil Wasser mit 2 Teilen reinem Glycerin in einer Kochflasche, erhitzt zum Sieden und setzt frisch bereitetes Kalkhydrat in kleinen Mengen so lange zu, bis die Flüssigkeit vollständig damit gesättigt ist. Alsdann gibt man weiter frisch bereitetes Bleioxydhydrat oder auch Bleiglätte im Überschuß zu und läßt einige Minuten schwach aufkochen. Die erkaltete Flüssigkeit gießt man vom Bodensatz ab und bewahrt sie vor Kohlensäure geschützt auf. Werden mit ihr Substanzen erhitzt, welche den Schwefel im unoxydierten Zustande enthalten, wie Haare, Taurin usw., so färben sich diese Verbindungen durch ausgeschiedenes Schwefelblei sofort schwarz; enthält der Körper aber den Schwefel in oxydierter Form, so tritt die Schwarzfärbung nicht ein.

B. Quantitativ.

Die vollständige Zerstörung der organischen Substanz, die für die quantitative Bestimmung der Metalloide unerläßlich ist, hat man lange Zeit nach der von Carius empfohlenen Methode mittels Salpetersäure im Einschlußrohr vorgenommen. Neuerdings wird man aber meist das Einschlußrohr mit all seinen Unbequemlichkeiten entbehren können, indem Zusätze wie Natriumsuperoxyd bei Halogenbestimmungen und Kobaltoxyd bei Schwefelbestimmungen, denen sich noch einige sonstige Methoden, die wir weiterhin kennen lernen, anschließen, seine Anwendung überflüssig machen. Methoden, die ebenfalls keines Einschlußrohrs bedürfen, aber entweder nur für die Halogene oder nur für den Schwefel in Betracht kommen, werden sich daran anreihen.

a) Salpetersäureverfahren.

α) Für Halogene.

Nach den im Jahre 1895 bekannt gegebenen Untersuchungen Küsters[1] ist die von Carius[2] angegebene Methode zur Bestimmung der Halogene in organischen Substanzen die empfehlenswerteste, indem sie bei richtiger Handhabung unbedingte Zuverlässigkeit mit ungewöhnlicher Genauigkeit der Resultate verbindet und doch nur sehr geringe Anforderungen an die Zeit des sich ihrer bedienenden Chemikers stellt. Nach seiner Erfahrung führt man die Bestimmungen am besten unter folgenden Bedingungen aus.

Die anzuwendende Röhre sei ein Einschlußrohr aus Jenenser Glas. Weniger empfehlenswert sind Verbrennungsröhren, ganz zu verwerfen sind Röhren aus leicht schmelzbarem Glase. Das Rohr sei 2 mm stark im Glase, die lichte Weite betrage etwa 12 mm und die anfängliche Länge etwa 50 cm. Eine solche Röhre verkürzt sich bei jedesmaligem Gebrauch, wenn man bei der Bildung der Kapillare und beim Öffnen der Röhre sparsam mit dem Glas umgeht, um höchstens 3 cm, sie kann also 10mal und öfter benutzt werden, ehe ihre Länge auf das kleinste noch volle Sicherheit gewährleistende Maß von 20 cm zurückgegangen ist, jedoch nur Jenenser Einschmelzglas verträgt diese häufige Benutzung, indem gewöhnliche Verbrennungsröhren schon nach mehrmaligem Gebrauch unzuverlässig werden, wohl infolge einer Veränderung der Glasstruktur, die sich deutlich beim Zuschmelzen der Röhren zu erkennen gibt.

---

[1] *Ann.* 285. 340. — [2] *Ann.* 116. 1.

Die Röhre wird beschickt mit überschüssigem Silbernitrat in ganzen Stücken, Pulverisieren ist zwecklos, wovon etwa 0,5 g in den meisten Fällen genügen werden, und 16—20 Tropfen Salpetersäure von spezifischem Gewicht 1,5. Diese Säuremenge genügt in jedem Falle und jeder Tropfen mehr ist vom Übel, da hierdurch nur die Gefahr des Springens der Röhren vergrößert wird. Man läßt die Säure frei in das senkrecht gehaltene Rohr eintropfen, da es ganz unschädlich ist, wenn einige Tropfen an der Innenwand des Rohrs entlang laufen.

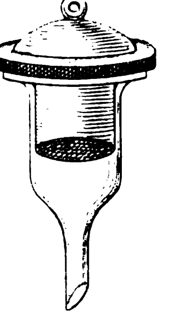
Nachdem die Röhre mit Silbernitrat und Salpetersäure beschickt ist, wird die Substanz in einer Menge von 0,1—0,2 g in einem einseitig zugeschmolzenen Röhrchen von etwa 0,5 mm Wandstärke, 9 mm lichter Weite und 2,5 cm Länge eingeführt, worauf das Schließen des Rohrs unter Anbringung einer nicht zu kurzen dickwandigen Kapillare erfolgt. Die Röhre wird in einen Bogen Filtrierpapier gewickelt und in einem Explosionsofen, dessen Eisenröhren nicht ganz horizontal angebracht sind, so eingeführt, daß die Kapillare an das höhere Ende zu liegen kommt. Bei Papierumhüllung springen erfahrungsgemäß weniger Röhren als bei direkter Berührung des Glases mit dem Eisen. Jetzt wird der Ofen 2 Stunden auf 320—340° erhitzt, die Zeit des Anheizens nicht mitgerechnet. Die Temperatur allmählich auf ihren Höhepunkt zu steigern ist ganz unnötig, man läßt vielmehr von vornherein die Flammen so groß brennen als erforderlich ist, um die Temperatur von 320—340° zu erreichen. Dabei muß die Temperatur mit einem Thermometer gemessen werden, das über dem Quecksilber Stickstoff (siehe Seite 29) enthält, da gewöhnliche Thermometer von 290° an die wahre Temperatur nicht mehr anzeigen können, indem hier das Quecksilber ins Sieden gerät, so daß der Faden plötzlich in die Höhe schnellt. Hat man 2 Stunden auf die angegebene Temperatur erhitzt, so ist die Zersetzung mit sehr seltenen Ausnahmen vorüber. Er stellte eine solche allein beim Hexachlorbenzol C_6Cl_6 fest, das erst nach 19stündigem Erhitzen auf 400° die richtigen Zahlen gab. Später fand auch Kaufler,[1] daß das Jod im β-Jodanthrachinon äußerst fest gebunden ist, und da sich bei der Einwirkung von Salpetersäure sehr beständige Jodnitrokörper bilden, tritt auch hier erst bei Steigerung der Temperatur auf 400° vollständige Zersetzung ein. (Da der Körper unzersetzt flüchtig ist, wurden auch bei der Halogenbestimmung durch Glühen mit Kalk unbefriedigende Resultate erhalten. Für das β-Bromanthrachinon gilt das gleiche.)

Eine ganz unnötige Komplikation des Verfahrens würde sein, die Röhren erst längere Zeit auf niedrigerer Temperatur zu halten, sie dann zu öffnen, um den Druck herauszulassen, wieder zuzuschmelzen und nun erst zur Beendigung der Umsetzung auf hohe Temperaturen zu gehen. Wenn man sich nämlich bei Abmessung der Säure und der Substanz in den angegebenen Grenzen gehalten hat, gehört das Platzen einer Röhre zu den großen Seltenheiten. Das Einschmelzrohr ist während aller Operationen, in einer solchen Lage zu halten, daß das Ende der Kapillare sich höher befindet als das Bodenstück. Dann können sich nur an letzterem Silberverbindungen vorfinden. Nach dem Erkalten und Öffnen des Rohrs spült man den Inhalt in eine Porzellanschale, indem man etwaige hartnäckig in der Röhre fest-

[1] *B.* 37. 61.

sitzende Teilchen mit etwas Ammoniak herauslöst und dazu einige Zeit auf dem Wasserbade digeriert. Darauf entfernt man das Substanzröhrchen und gießt den Inhalt der Schale durch einen Porzellantiegel mit Sieb nach Gooch, wäscht noch einige Male mit heißem Wasser nach, saugt möglichst trocken und setzt den Tiegel $1^1/_2$ Stunden lang in einen angeheizten mit Xylol beschickten Meyerschen Tiegeltrockner (siehe Seite 256), nach welcher Zeit so sicher vollständige Trockenheit erreicht ist, daß nochmaliges Trocknen und Wägen überflüssig erscheint.

Hinsichtlich des Goochschen Tiegels[1] lassen wir hier die Angaben von Paul[2] folgen. Seine Form weicht nur wenig von der der gewöhnlichen Tiegel ab. Er hat aber einen flachen, eng durchlöcherten Boden, auf welchen eine herausnehmbare Siebplatte paßt. Man hat ihn aus Platin und Porzellan. Zur Schonung der Porzellantiegel empfiehlt es sich, sie nicht auf freier Flamme, sondern auf Asbestpappe zu erhitzen. Um den Tiegel zum Filtrieren vorzubereiten, muß man auf seinen Boden ein Polster von präpariertem Asbest bringen (siehe Seite 143). Dies geschieht in der Weise, daß man den Tiegel mittels Kautschukschlauchs in einem Glastrichter befestigt, der mit einer Saugflasche in Verbindung steht. Der Asbest wird in einem Kölbchen mit viel Wasser zu einem ganz dünnen Brei angeschüttelt, der nach dem Ingangsetzen der Pumpe in dünnem Strahle in den Tiegel geschüttet wird. Nach dem Ablaufen des Wassers bedeckt den Boden eine enganschließende gleichmäßige Asbestlage, welche so stark sein muß, daß, wenn man den Tiegelboden gegen das Licht hält, die Löcher nicht mehr durchscheinen. Nun legt man die Siebplatte in den Tiegel, und gießt noch etwas Wasser durch das Filter und zwar am besten aus einem Kölbchen und nicht aus einer Spritzflasche, weil dadurch nur ein stoßweises Eingießen möglich ist, was ein unnötiges Aufrühren des Asbests zur Folge hat, bis das Wasser vollkommen klar abläuft. Schließlich erhitzt man allmählich bis zum beginnenden Glühen und wägt. Soll filtriert werden, so verbindet man den Tiegel wieder mit Trichter und Luftpumpe, welch letztere in Tätigkeit gesetzt werden muß, ehe man die Flüssigkeit in den Tiegel gießt. Die betreffenden Niederschläge werden durch Dekantieren möglichst ausgewaschen. Man kann, wenn es die Beschaffenheit der betreffenden Verbindung gestattet, sehr große Mengen Wasser anwenden, da dasselbe außerordentlich schnell und doch klar durch das Filter läuft. Zum Schluß gibt man den Niederschlag selbst in den Tiegel und kann nun bei jeder beliebigen Temperatur trocknen. Asbest ist auch deshalb ein so gutes Filtermaterial, weil er durchaus nicht hygroskopisch ist, und ein bei 100° getrocknetes Filter gerade so viel wiegt wie ein zum Glühen erhitztes, und weil kein verbrennendes Papier mit dem Niederschlag in Berührung kommt, eignet sich der Goochsche Tiegel besonders gut für Halogensilber. Um bei etwaigem Gebrauch für andere Niederschläge die direkte Einwirkung der Flammengase auf diese auszuschließen, sei bemerkt, daß man den Tiegel in einen zweiten größeren mit massivem Boden stellt. Noch bequemer ist freilich hierzu ein Platinteller mit hohem Rand. Vollers[3] hat neuerdings die Form des Tiegels dahin abgeändert, daß statt des Bodens eine zylindrische Eindrückung des Bodens siebartig durchlöchert ist. Dadurch wird vermieden, daß Teilchen des verwendeten Asbests beim Aufstellen der Tiegel aus den Löchern des Bodens herausfallen.



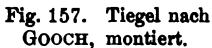


Fig. 157. Tiegel nach Gooch, montiert.



Fig. 156. Tiegel nach Vollers.

[1] *Ch. N.* 37. 181. — [2] *Z. A.* 31. 541.
[3] *Zeitschr. f. chem. Apparatenkunde* 1. 22.

Liegt jedoch bei dieser Analyse Bromsilber oder gar Jodsilber vor, dann müssen sie zur Entfernung des überschüssigen Silbernitrats sehr energisch mit heißem Wasser unter Dekantieren behandelt werden, da hier bekanntlich schwierig zerfallende Doppelverbindungen entstanden sein können. Auf diese Weise von geübter Hand durchgeführte Halogenbestimmungen ergeben nach KÜSTER im Durchschnitt Resultate, daß man hier ausnahmsweise einmal berechtigt ist, das Ergebnis einer einmaligen Bestimmung mit zwei Dezimalstellen anzuführen, indem die erste Dezimalstelle meist noch zuverlässig ist. Liegt aber ein Gemisch von Chlor- und Brom- oder auch Jodsilber vor, so wird man nach der Schmelzmethode von JANNASCH und KÖLITZ verfahren, die wir Seite 326 finden.

Nun hat man den Schluß des Verfahrens dadurch abzukürzen versucht, daß man gewogene Quantitäten Silbernitrat anwandte, und die davon unverbrauchte Menge zurücktitrierte. Doch hat KÜSTER[1] gezeigt, daß dabei die Resultate falsch, oft sogar sehr falsch ausfallen. Der Grund liegt darin, daß nicht unbedeutende mit Temperatur und Zeit steigende Mengen von dem nicht in Halogensilber umgewandelten überschüssigen Silbernitrat durch die Glassubstanz aufgenommen werden, und so für die Titration verloren gehen.

Hat man Flüssigkeiten für die Halogenbestimmung in Kügelchen abgewogen, so müssen diese, welche schließlich mit dem Halogensilber mitgewogen werden, ebenfalls aus schwer schmelzbarem Glase sein. Solche aus Natronglas geben nach TOLLENS[2] so viel Alkali während des Erhitzens an die Salpetersäure ab, daß auch daraus ein beträchtlicher Fehler entsteht.

β) Für Schwefel.

Sind schwefelhaltige Substanzen nach dieser Methode zerstört worden, so bestimmt man die Schwefelsäure in der erhaltenen Flüssigkeit in der üblichen Weise, gibt also die Chlorbariumlösung siedend heiß zur kochenden sauren Lösung, wobei das ausfallende Bariumsulfat die leicht filtrierbare Form annimmt. Doch ist bekanntlich das in Gegenwart von salpetersaurem Barium erhaltene Bariumsulfat nicht vollständig auswaschbar. Man tut also gut, die geringe Menge der vorhandenen Salpetersäure vor der Ausfällung des Bariumsulfats auf dem Wasserbade zu verjagen, was durch Zusatz von etwas Salzsäure erleichtert wird. Diese Unbequemlichkeit beim Auswaschen des Bariumsulfats fällt bei der folgenden von EDINGER herrührenden Methode fort.

Hierzu sei jedoch bemerkt, daß die Zeit der Bestimmung von Schwefelsäure in Form von Bariumsulfat als vorüber zu betrachten ist. Ihr weit überlegen ist die Benzidinmethode, worüber nach vielen gegnerischen Erörtrungen jetzt RASCHIG, der Entdecker derselben, endgültiges in der Zeitschrift für angewandte Chemie 1906. XIX. S. 331 mitgeteilt hat.

b) Natriumsuperoxydverfahren.

α) Mit Natriumsuperoxydlösung für Schwefel und Halogene.

EDINGER[3] empfand also gerade (siehe die letzten Zeilen des vorangehenden Abschnitts) während seiner Untersuchungen über schwefelhaltige

[1] *Ann.* 285. 346.
[2] *Ann.* 159. 95. — [3] *Z. A.* 34. 362, siehe auch *Ch. Z.* 1895. 2041.

Amine bei der Analyse der entstehenden Basen und ihrer Platinsalze als großes Hindernis, daß das beim Glühen der schwefelhaltigen Substanz mit Soda und Salpeter restierende Bariumsulfat und ebenso dasjenige schwefelsaure Barium, welches nach der CARIUSschen Methode mit Salpetersäure gewonnen wurde, durch Bariumnitrat verunreinigt war und von dieser Beimengung erst gereinigt werden mußte. Mit Hilfe von Natriumsuperoxyd gelang es ihm aber, dieses Hindernis zu beseitigen und für in Gegenwart von Alkali nicht flüchtige organische Schwefelverbindungen die Bestimmung des Schwefels mit Soda und Salpeter im Tiegel bzw. mit Salpetersäure im Rohr durch die neue Methode zu ersetzen, die in wässeriger Lösung zu arbeiten gestattet. Das Gleiche gilt auch von in alkalischer Lösung nicht flüchtigen Chlorverbindungen. Er stellte fest, daß Platingefäße, wenn man in ihnen z. B. Sulfosäuren oder Chloranilsäure mit einer anfänglich 3—4prozentigen Lösung von Natriumsuperoxyd in der gleich zu beschreibenden Weise behandelt, nicht merklich leiden, die analytischen Daten dagegen vorzügliche sind. Auch läßt sich nach ihm auf diesem Wege eine außerordentlich sichere gleichzeitige Bestimmung von Platin und Chlor erzielen, eine Methode, die die von WALLACH, welche wir im speziellen Teil des Buches bei den Platinsalzen finden werden, vielleicht noch durch ihre Einfachheit übertrifft.

Da Natriumsuperoxyd ihm zufolge im trockenen Zustande viel zu heftig wirkt, wurde es in wässeriger Lösung angewandt. So wurde benzolsulfosaures Natrium mit einer möglichst konzentrierten Lösung von Natriumsuperoxyd eingeengt. Nachdem das Reaktionsgemenge eine ölartige Konsistenz angenommen hatte, ward die Schale über einer ganz kleinen Flamme weiter erhitzt, wobei zwar hier und da schwache Feuererscheinung, aber keinerlei Explosion noch Spritzen eintrat. Fängt die Masse an sich schwarz zu färben, so bringt man noch einige Tropfen Natriumsuperoxydlösung in die Schale und zum Schluß diese selbst in eine in einem Becherglase befindliche möglichst konzentrierte Lösung von Natriumsuperoxyd, in der man sie auf dem Wasserbade auskocht. Säuert man nun die nach etwa 15 Minuten langem Kochen klare Lösung mit Salzsäure an, so führt die Ausfällung des Bariumsulfats zu vorzüglich stimmenden Zahlen.

Zur gleichzeitigen Bestimmung von Chlor und Platin trägt man die gewogene Substanz in eine möglichst konzentrierte Lösung von Natriumsuperoxyd ein, dampft auf dem Wasserbade zur Trockne, fügt nochmals etwas konzentrierte Natriumsuperoxydlösung zu, glüht schwach und kocht die ganze Platinschale im Becherglase mit Natriumsuperoxydlösung aus, säuert mit Salpetersäure an, und filtriert vom ausgeschiedenen Platin ab. Man tut gut, die Veraschung des getrockneten Platins samt Filter in der Platinschale vorzunehmen, worin die Zersetzung stattfand, da Spuren von Platin stets fest an der Schale haften. Im Filtrat fällt man das Halogen mit Silbernitrat.

Nach MODRAKOWSKI[1] verfährt man zur Schwefelbestimmung in Flüssigkeiten, z. B. Harn, folgendermaßen. In eine entsprechend große Nickelschale gibt man 1—2 g Natriumsuperoxyd und läßt 50 ccm Harn langsam hinauftropfen. Dabei findet nur mäßiges Schäumen, kein Verspritzen statt, dem man ausgesetzt ist, wenn man das Natriumsuperoxyd in den Urin schüttet.

[1] *Z.* 38. 564.

Nach dem Eindampfen auf dem Wasserbade bis zur Sirupsdicke setzt man weitere 2—3 g Natriumsuperoxyd in kleinen Mengen unter Umrühren zu. Wird die anfänglich energische Reaktion ruhiger, so entfernt man die Schale vom Wasserbade, erwärmt auf kleinem Brenner — will man sehr vorsichtig sein auf einem Spiritusbrenner wegen des Schwefelgehalts des Leuchtgases — bis zum Aufhören der sichtbaren Entwicklung von Wasserdämpfen. Dann erhitzt man stärker nötigenfalls unter nochmaligem Zusatz von 1—3 g Natriumsuperoxyd. Die Masse bildet jetzt braune Tropfen und wird schließlich dickflüssig. Damit ist die Reaktion beendet. Nach dem Erkalten löst man die Schmelze in heißem Wasser, filtriert usw. Das Filtrat muß absolut wasserklar sein, sonst ist hernach das Bariumsulfat stark verunreinigt.

β) Mit festem Natriumsuperoxyd für Halogene und Schwefel.

Pringsheim[1] bezeichnet sein Verfahren, und zwar nach des Verfassers persönlichen Erfahrungen mit Recht, als **ein Schnellverfahren zur quantitativen Bestimmung von Chlor, Brom und Jod in organischen Verbindungen.** Seine Methode zeichnet sich, wie er hervorhebt, durch alle nötigen Vorzüge eines analytischen Verfahrens, wie Genauigkeit, allgemeine Anwendbarkeit, Schnelligkeit, Billigkeit und Sauberkeit aus. Substanzen mit 75 und mehr Prozent Kohlenstoff + Wasserstoff bedürfen der 18fachen, solche von 50 bis 75 % Kohlenstoff + Wasserstoff der 16fachen Menge Natriumsuperoxyd. Substanzen mit 25—50 % Kohlenstoff + Wasserstoff mischt man mit dem halben, solche mit weniger Kohlenstoff + Wasserstoff mit dem gleichen Gewicht einer Substanz, die viel Kohlenstoff und Wasserstoff enthält, wie Zucker, Naphtalin usw., und verwendet dann wieder die 16- bzw. 18fache Menge Natriumsuperoxyd.

Zur Bestimmung verfährt man in der folgenden Weise: Die abgewogene Menge Substanz, etwa 0,2 g, wird mit der nach den obigen Angaben berechneten Menge Natriumsuperoxyd in einem starkwandigen Stahltiegel gemengt. Ich habe mich an Stelle des von ihm empfohlenen Stahltiegels eines der im Laboratorium üblichen Nickeltiegel bedient, ohne davon einen Nachteil zu bemerken, wenn auch Modrakowski[2] angibt, daß Nickelschalen vom Natriumsuperoxyd etwas angegriffen werden. Das etwaige entstandene Oxyd bleibt ja hernach auf dem Filter zurück. Der Tiegel wird in eine Porzellanschale gestellt, die so viel kaltes Wasser enthält, daß er bis zu zwei Drittel bedeckt ist. Dann wird die Masse durch Einführen eines glühenden Eisendrahtes durch ein im Deckel des Tiegels befindliches Loch entzündet. Dieses geht bei richtiger Mischung ganz gefahrlos vor sich. Als Mischer dient mir ein kurzer entsprechend gebogener Eisendraht, den ich im Tiegel stehen lasse, wenn ich den Deckel aufsetze. Darauf wird der Tiegel nebst Deckel in das Wasser gelegt, die Schale schnell mit einem Uhrglas bedeckt und so lange erwärmt, bis das Verbrennungsprodukt bis auf einige Kohlenteilchen in Lösung gegangen ist, was sich dadurch zu erkennen gibt, daß keine Sauerstoffblasen mehr aufsteigen. Alsdann wird der Tiegel entfernt, gewaschen und die filtrierte Lösung in einen Überschuß von schwefliger Säure gegossen, welche die alkalische Flüssigkeit neutralisiert und die in Freiheit gesetzten Halogensäuren und Persäuren, welche durch zu starke Oxydation entstanden sind, ohne Schwierig-

[1] *B.* 36. 4244. — [2] *Z.* 38. 565.

keit zu Halogenwasserstoffsäuren reduziert. Darauf wird Salpetersäure zugegeben und die jetzt etwa 500 ccm betragende Flüssigkeitsmenge mit Silbernitrat gefällt Die Salpetersäure hält das schwefligsaure Silber in Lösung. Nach dem Stehen auf dem Wasserbade wird der zusammengeballte Niederschlag abfiltriert, gewaschen und in der gewöhnlichen Weise gewogen. Die Analysenergebnisse sind sehr zufriedenstellend.

Daß man auch mit festem Natriumsuperoxyd den Schwefel quantitativ bestimmen kann, hat v. Konek[1] schon im Jahre 1903 gezeigt. Er verpuffte damals das Gemisch der schwefelhaltigen Substanz mit dem Superoxyd in der kalorimetrischen Bombe, deren Inhalt er alsdann in Wasser löste.

c) Kalkverfahren zur Bestimmung der Halogene.

Zur quantitativen Bestimmung von Chlor, Brom und Jod, und zugleich, wenn es sich um Trennung der Halogene im zu untersuchenden Material handelt, schließen Jannasch und Kölitz[2] die Substanz entweder nach Carius oder folgender Art durch Zerstören mit Ätzkalk auf.

Die Cariussche Methode soll nach ihnen, besonders wenn nur wenig Substanz vorliegt, wegen der leichten Möglichkeit des Springens der Einschlußröhren und wegen der langen Erhitzungsdauer nicht so rasch und sicher ausführbar sein, wie die Zersetzung im Kalkrohr. Doch wird diese Anschauung nach der neuesten dem Cariusschen Verfahren von Küster gegebenen und vorangehend beschriebenen Ausführungsweise nicht mehr ganz zutreffen. Schließt man nach Carius auf, so wird auch nach ihnen das gebildete Halogensilber abfiltriert, aber hierauf, wenn es sich um die Bestimmung mehrerer Halogene nebeneinander handelt, das noch nasse Filter nebst Niederschlag mit Ätznatron im Silbertiegel verschmolzen. Die weitere Behandlung der Schmelze ist dann selbstverständlich ebenso wie bei der sich hier anschließenden Kalkmethode, der sie in ihrer kaum zwei Jahre alten Veröffentlichung folgende Gestaltung gegeben haben.

Zur Ausführung derselben werden ca. 50 cm lange Kaliglasröhren von 4 mm lichter Weite benutzt und folgendermaßen beschickt. Die Röhre wird zunächst mittels des Einfülltrichters 3—4 cm hoch mit Ätzkalk gefüllt, alsdann gibt man quantitativ die in einem hochwandigen Porzellanmörser innig mit Ätzkalk lose zusammengeriebene gewogene Substanz hinzu, spült Mörser, Trichter und Rohr mehrmals mit feingeriebenem Ätzkalk nach und füllt zum Schluß ca. 47 cm der Röhre damit auf. Als Abschluß benutzt man einen 2 cm langen, lockeren und in entsprechendem Abstande aufgesetzten Asbestpfropfen, um einen durch das ganze Rohr reichenden ja nicht zu engen Gang klopfen zu können. Ist alles in dieser Weise vorbereitet, so kommt das Rohr in den Verbrennungsofen. Die Zerstörung der Substanz hat sehr allmählich und vorsichtig zu erfolgen und nimmt etwa eine Stunde in Anspruch. Die vorderen 10—15 cm Kalk dürfen nicht durch abgeschiedene Kohlenteilchen irgendwie geschwärzt sein.

Nachdem die Röhre wieder abgekühlt ist, gibt man das Reaktionsgemisch in einen zu einem Drittel mit Wasser gefüllten mit eingeschliffenem Stopfen verschließbaren Literkolben. Hierauf spült man die Röhre zunächst

[1] *Zeitschr. f. angew. Chemie* 16. 518. — [2] *Zeitschr. f. anorg. Chem.* 15. 68.

nur mit Wasser und erst am Schluß mit verdünnter Salpetersäure quantitativ nach. Unter stetem Umschütteln und jedesmaliger guter Kühlung gibt man endlich portionenweise so lange starke Salpetersäure hinzu, bis nur noch ein kleiner Rest von ungelöstem Kalk übrigbleibt, und filtriert von diesem und der ausgeschiedenen Kohle ab.

Ätzkalk und Kohlenrückstand werden mit heißem Wasser gut ausgewaschen, und man achte besonders darauf, daß die Flüssigkeit vor dem Abfiltrieren beim Stehenlassen absolut farblos erscheint, und die Kolbenluft nicht mehr nach Jod riecht. Durch einen allmählich erfolgenden Zusatz der Säure, stetiges Verschlossenhalten des Kolbens und hinreichend langes Umschütteln ist jeder Verlust auch nur von Spuren Jod leicht und völlig zu vermeiden. Das Filterpapier selbst darf beim Abfiltrieren keinen bläulichen Ton annehmen, weil dieses auf vorhandene Spuren von freiem Jod hindeutet. Hat man etwas zu viel Salpetersäure hinzugefügt, so läßt sich dieser Fehler wieder ausgleichen durch erneute Zugaben von überschüssigem Ätzkalk bis zur Farb- und Geruchlosigkeit, wobei fleißig umzuschütteln ist. In dem erhaltenen Filtrat werden jetzt die Halogene mit einer Mischung von gleichen Mengen konzentrierter Salpetersäure und 10 prozentiger Silbernitratlösung ausgefällt, etwa eine Stunde auf dem Wasserbade unter öfterem Umrühren und bis zum völligen Zusammenballen des Halogensilbers erwärmt und abfiltriert.

Sind im Analysenmaterial mehrere Halogene vorhanden gewesen, so gibt man das auf einem kleinen Filterchen gesammelte und ausgewaschene Halogensilber samt Papier noch naß in einen Silbertiegel und schmilzt es darin mit 5—6 g chemisch reinem Ätznatron bis zum ruhigen klaren Fluß zusammen, wobei die organische Substanz völlig mit verbrannt wird. Ist der Tiegel wieder erkaltet, so nimmt man die Schmelze mit Wasser, am besten unter Erwärmen im Wasserbade, auf und führt nun die quantitative Trennung der Halogene nach der Methode aus, wie sie von Jannasch und Kölitz[1] ebenfalls angegeben worden ist. Ehe sie den Gedanken hatten, das Papierfilter direkt mit in der Natronschmelze zu verbrennen, was wider Erwarten glatt gelingt, extrahierten sie das vom Chlorbromsilbergemisch möglichst befreite Filter mit warmem Ammoniak und trockneten diese Auflösung im Silbertiegel selbst ein. War gleichzeitig auch Jodsilber da, so mußte natürlich das mit Ammoniak behandelte Filter verascht und der Rückstand in reines Jodsilber zurückverwandelt, und zwecks späterer Hinzurechnung für sich gewogen werden.

Der bei dieser Arbeitsweise restierende Ätzkalk hat sich ihnen stets als völlig halogenfrei erwiesen, gleichgültig ob derselbe ungelöst zurückblieb, oder der bereits stark salpetersauren Flüssigkeit wieder im Überschuß zugefügt worden war.

Was speziell jodhaltiges Analysenmaterial anbetrifft, so sei hier noch besonders darauf hingewiesen, daß es beim Erhitzen mit Kalk zur Entstehung von jodsaurem Calcium Veranlassung gibt, das schlecht weiter zu verarbeiten ist. Bei ihm wird man daher lieber das Erhitzen mit Kalk vermeiden. Wie man seine quantitative Bestimmung und auch die von Chlor und Brom mittels Eisenoxyd ausführt, soll sich deshalb hier anschließen.

---

[1] *Zeitschr. f. anorg. Chem.* 15. 66.

d) Eisenoxydverfahren zur Bestimmung der Halogene.

Man kann nämlich, worauf KOPP[1] zuerst ernstlich hingewiesen hat, die Halogene auch durch Glühen mit Eisenoxyd bestimmen. KLOBUKOWSKI,[2] der sich um die Ausarbeitung der Methode verdient gemacht hat, hat ihr folgende Form gegeben. Ein schwer schmelzbares Rohr von 60 cm Länge und 5 bis 6 mm lichter Weite wird einseitig zugeschmolzen. Die zu analysierende Substanz wird mit reinem Eisenoxyd, welches man durch Glühen von reinem Eisenvitriol an der Luft erhält, in einem Porzellanmörser gemischt, und das Gemisch mittels eines kleinen Trichters in die Röhre gebracht, so daß die Mischung und das zum Nachspülen verwendete Eisenoxyd eine Länge von 20—25 cm einnimmt. Darauf schiebt man aus ziemlich dünnem Klavierdraht gewundene Eisenrollen hinein, welche ebenfalls eine Länge von 20—25 cm haben, und füllt schließlich den übrigen Raum der Röhre mit entwässertem Natriumkarbonat. Man läßt später fast den ganzen mit Soda gefüllten Teil der Röhre aus dem Verbrennungsofen herausragen. Zuerst bringt man die Eisenspiralen zum Glühen und erhitzt dann allmählich die hinteren Partien des Rohrs. Nachdem auch dieser Teil 5—10 Minuten in Glut gewesen ist, ist die Zersetzung vollendet. Sobald die Röhre genügend erkaltet ist, nimmt man sie aus dem Ofen, wischt sie schnell äußerlich (vielleicht mit etwas Asbest) ab, verschließt sie mit einem Finger und taucht ihr zugeschmolzenes Ende in ein hohes zu einem Fünftel mit kaltem Wasser gefülltes Becherglas ein. Bei der nötigen Vorsicht zerspringt die Röhre zu Splittern, ohne daß Wasser umherspritzt, während das Eisenoxyd mit den Rollen zischend in das Wasser fällt. Aus dem nicht zersprungenen kalten Teil spült man die Soda mit Wasser hinunter. Schließlich soll das Volumen der Flüssigkeit 100—150 ccm betragen. Sie kommt 30—40 Minuten in ein kochendes Wasserbad und wird filtriert. Im Filtrat bestimmt man sodann das Natriumchlorid, -bromid oder -jodid mit Silbernitrat. Die angegebenen Analysenzahlen sind sehr befriedigende. Die Eisenrollen darf man nicht fortlassen, wovon sich KLOBUKOWSKI durch besondere Versuche überzeugte. TOLLENS und WIGAND[3] haben 14 Jahre später die Methode mit bestem Erfolge zur Bestimmung des Jods im Dijodhydrin des Pentaerythrits $C_5H_8(OH)_2J_2$ verwendet, nachdem sie mit dem CARIUSschen Verfahren wechselnde meist zu hohe Resultate bekommen hatten.

e) Chromsäurehaltige Schwefelsäure zur Bestimmung der Halogene mit und ohne gleichzeitige Trennung des Jods vom Chlor und Brom.

BAUBIGNY und CHAVANNE[4] bestimmen die Halogene auf nassem Wege, womit sich zugleich eine Trennung des Jods von gleichzeitig vorhandenem Chlor und Brom verbindet. Sie behandeln die Substanz mit einer Lösung von Kaliumpyrochromat in konzentrierter Schwefelsäure. Enthält sie Chlor oder Brom, so entweichen diese quantitativ als solche, selbst in Gegenwart eines Silbersalzes. Man fängt sie in einer Vorlage auf. Dagegen wird Jod oxydiert und in Form von Jodsäure zurückgehalten. Das Verfahren gestattet nach ihnen ein sehr schnelles Arbeiten, da die Oxydation bei Verwendung von 0,3—0,4 g Substanz höchstens 10 Minuten dauert.

---

[1] *B.* 8. 770. — [2] *B.* 10. 290. — [3] *Ann.* 265. 330 (1891). — [4] *Cr.* 136. 1198 (1903).

Man gibt in einen 150—200 ccm fassenden Kolben mit längerem Halse ungefähr 40 ccm Schwefelsäure vom spez. Gewicht 1,84, nebst einem kleinen Überschuß von Silbernitrat, etwa 1—1,5 g, berechnet auf die Menge des angewandten Materials. Durch Erwärmen bringt man das Salz in Lösung, worauf man 4—8 g Kaliumpyrochromat zugibt, die man durch Umschütteln und weiteres Erwärmen ebenfalls in Lösung bringt. Nach dem Erkalten des Gemisches, gibt man, wenn nur Jod zugegen ist, die in einem schwer schmelzbaren Gläschen abgewogene Substanz mit dem Gläschen in den Kolben und schüttelt gut durch. Manchmal beginnt die Wirkung schon in der Kälte sich durch Kohlensäureentwicklung geltend zu machen, häufig muß man aber von vornherein erwärmen, was zum Schluß stets zu geschehen hat, wobei man den Kolben dauernd über der Flamme schüttelt. Man soll dabei nicht über 150—170° gehen. 180° sind sogar zu vermeiden, weil dabei schon das Pyrochromat von der Schwefelsäure ohne Nutzen für die Oxydation zerstört wird. Das Freiwerden von Sauerstoff zeigt schon den Eintritt der Temperaturgrenze an, ohne daß man deshalb ein Thermometer braucht. Man entfernt darauf von der Flamme und schüttelt noch 4—5 Minuten. Nur bei übermäßig hastigem Arbeiten kommt es zum Auftreten von Joddämpfen. Nach dem Erkalten gibt man 140—150 ccm Wasser, und sodann eine konzentrierte Lösung von schwefliger Säure zu. Hierdurch wird vollständige Reduktion der Chromsäure und Jodsäure bewirkt, und das Jodsilber scheidet sich quantitativ ab.

Während des Abkühlens der wässerigen Lösung scheiden sich manchmal orangefarbene Kristalle von chromsaurem Silber aus, die jodsaures Silber einschließen. Dieser Niederschlag entsteht aber nur bei Anwendung von zu viel Pyrochromat. Er ist in Salpetersäure leicht löslich. Man setzt deshalb, falls er erscheint, ein wenig Ammoniumnitrat zu und erwärmt, worauf man die Lösung in der angegebenen Weise reduziert.

Wendet man sehr viel schweflige Säure an, so kann das Jodsilber von ein wenig infolge der Reduktion von Ag_2SO_4 abgeschiedenem, pulverförmigem Silber grau aussehen. Dieses entfernt man im Kolben oder auf dem Filter durch Behandeln mit warmer verdünnter Salpetersäure. Die mitgeteilten Analysenzahlen weisen ein befriedigendes Ergebnis auf.

Hinzugefügt sei, daß in neuester Zeit VAUBEL und SCHEUER[1] ein Verfahren angegeben haben, alle drei Halogene durch Erhitzen der organischen Substanz mit konzentrierter Schwefelsäure im Anschluß an die KJELDAHLsche Methode quantitativ in eine Vorlage überzutreiben.

f) Jodbestimmung in einem gemischt aromatischen Jod und Brom enthaltenden Körper.

Die Bestimmung des Jodgehalts im Tribromoxyxylylenjodid

CH_2J / Br, CH_2J / Br, Br / OH

machte AUWERS und ERGGELET[2] Schwierigkeiten, da anfangs, als die Sub-

[1] *Ch. Z.* 30. 167. — [2] *B.* 32. 3029.

stanz für die Jodbestimmung durch Digestion mit Natriumalkoholat zersetzt wurde, regelmäßig zu niedrige Zahlen erhalten wurden. Schließlich gelang die Bestimmung in folgender Weise. Das Jodid wurde in Aceton gelöst, mit feuchtem Silberoxyd versetzt und das Gemisch auf dem Wasserbade erwärmt. Nach $1^1/_2$ stündigem Erhitzen war die Umsetzung vollendet. Nun sammelte man das Jodsilber auf einem quantitativen Filter, wusch es der Reihe nach mit heißem Aceton, absolutem Alkohol, verdünnter Salpetersäure und Wasser aus und behandelte dann den Rückstand in der üblichen Weise.

g) Weitere Schwefelbestimmungsmethoden.

α) Für größeren Schwefelgehalt.

Den Schwefelgehalt nichtflüchtiger Verbindungen kann man stets durch Verschmelzen mit Kaliumchlorat oder Salpeter nebst Kaliumkarbonat, in schwefelsaures Salz überführen und in dieser Form bestimmen.

Ausgezeichnet brauchbar infolge ihrer Bequemlichkeit erscheint mir folgende Methode. Wir erfuhren schon bei der Elementaranalyse schwerverbrennlicher Körper von der Wirksamkeit eines Zusatzes von Kobaltoxyd bei der Verbrennung. „Setzt man dem dort bereits erwähnten Gemisch von Kohle und Kobaltoxyd gleichzeitig Natriumkarbonat zu, so wird die Verbrennung im Sauerstoff dadurch nicht im geringsten beeinträchtigt;[1] nach Beendigung derselben findet sich vielmehr der gesamte Schwefel der Kohle im Rückstande als Natriumsulfat, und wird als Bariumsulfat gewogen.“ Die wohl auch für organische Substanz aller Art zweckmäßigste Art zu arbeiten, ist nach Brunck folgende. Etwa 1 g der feingepulverten Kohle — von schwefelreicheren organischen Substanzen wird man entsprechend weniger nehmen — wird mit 2 g eines Gemenges von 2 Teilen Kobaltoxyd und 1 Teil entwässertem Natriumkarbonat innig gemischt, am besten mit einer gläsernen oder innen glasierten Porzellanreibschale. Das Gemisch wird in ein geräumiges Porzellan- oder Platinschiffchen übergeführt, und dieses in ein ca. 30 cm langes Stück Verbrennungsrohr eingeschoben. Vom einen Ende her leitet man Sauerstoff über, das andere Ende bleibt offen. Während man einen mäßigen Sauerstoffstrom durch die Röhre leitet, erhitzt man das demselben abgewendete Ende des Schiffchens mit kleiner Flamme, bis der Inhalt an dieser Stelle zu glimmen beginnt. Dann entfernt man die Flamme, und reguliert das Glimmen lediglich durch vermehrte oder verminderte Sauerstoffzufuhr. Funkensprühen oder Flammbildung sollen nicht auftreten. Das Aufhören des Glühens zeigt nach $^1/_4$ Stunde das Ende der Operation an. Das erkaltete Schiffchen wird mit warmem Wasser ausgelaugt, dem man einige Tropfen Natriumkarbonatlösung zusetzt, weil sonst leicht feinverteiltes Oxyd mit durchs Filter geht. Dem alkalischen Filtrat kann man einige Kubikzentimeter Wasserstoffsuperoxydlösung zusetzen, um etwaiges Sulfit sicher zu oxydieren. Bei schwefelreichen Kohlesorten hält das Kobaltoxyd leicht etwas Schwefelsäure in Form von basisch schwefelsaurem Kobalt zurück. Man trocknet deshalb den Niederschlag und löst nach Einäscherung des Filters den Rückstand in wenig Salzsäure, filtriert wiederum, versetzt mit Bariumchloridlösung und fügt den geringen Niederschlag von Bariumsulfat der Hauptmenge zu.

---

[1] *Zeitschr. f. angew. Chemie* 18. 1560.

GABRIEL[1] mußte für die Schwefelbestimmung im μ-Methylmerkapto-c-thiazolin $\begin{matrix} CH_2-S \\ | \\ CH_2-N \end{matrix} \!\!>\! C.S.CH_3$, welches 48,12 % Schwefel enthält, so verfahren, daß er die Substanz mit rauchender Salpetersäure 3 Stunden auf 200° erhitzte, die erhaltene Flüssigkeit eindampfte, mit Pottasche absättigte, eindunstete und mit Soda und Kaliumchlorat verschmolz. Unterließ er das Verschmelzen, so war nur etwa die Hälfte des Schwefels, nämlich 25,04 %, in Schwefelsäure verwandelt, die andere Hälfte offenbar in die sehr beständige Methansulfosäure übergegangen. In ähnlicher Art ist dieses Verfahren übrigens bereits vor langer Zeit von ARENDT[2] für die Bestimmung des Schwefelgehalts in veraschten organischen Substanzen beschrieben und empfohlen worden.

Nach MESSINGER[3] führt bei den meisten, aber nicht bei allen, weniger flüchtigen schwefelhaltigen Verbindungen folgende Methode zum Ziel. Die abgewogene Verbindung wird mit 1½—2 g Kaliumpermanganat und ½ g reinem Kaliumhydroxyd in einen Kolben von ½ Liter Inhalt gebracht, der einen Rückflußkühler trägt. Durch seine obere Mündung werden 25—30 ccm Wasser gegossen, und hierauf wird er 2—3 Stunden erhitzt. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit, die am Ende der Operation schwach rot gefärbt sein soll, wird nach und nach konzentrierte Salzsäure durch den Kühler gegossen und nach beendeter Gasentwicklung so lange weiter erwärmt, bis die Flüssigkeit klar erscheint. Man spült nun den Inhalt des Kolbens in ein Becherglas und fällt die Schwefelsäure mit siedender Chlorbariumlösung.

β) Für geringen Schwefelgehalt.

Hat man Schwefelbestimmungen in so schwefelarmen Stoffen wie z. B. Leim auszuführen, so ist nach KRUMMACHER[4] die CARIUSsche Methode nicht zu brauchen, weil dabei nur relativ kleine Mengen Ausgangsmaterial verwendet werden können. Auch Oxydationsschmelzen gaben ihm kein befriedigendes Resultat. Dagegen läßt sich die Analyse sehr leicht in der MAHLERschen Bombe, in die man etwa 10 ccm Wasser gegeben hat, im komprimierten Sauerstoff ausführen.

GOETZL[5] hat die gesamten Methoden zur Schwefelbestimmung in flüssigen Brennstoffen mit geringem Schwefelgehalt verglichen (wobei sich z. B. zeigte, daß beim Arbeiten nach CARIUS fast stets die Einschlußrohre platzten) und schließlich folgendes Verfahren ausgearbeitet, welches allen Ansprüchen genügt. Es kann auch zum Nachweis geringer Schwefelmengen z. B. 0,04 % in organischen Substanzen beliebiger Art dienen. 2—3 g des flüssigen Brennstoffs werden in einem geräumigen Platintiegel abgewogen, mit ungefähr 4 ccm rauchender Salpetersäure versetzt und mit einem Uhrglase bedeckt. Nach anfangs heftiger Reaktion läßt man über Nacht stehen und mischt darauf die beiden Flüssigkeiten durch Umschwenken. Sobald die Masse in der Kälte nicht mehr reagiert, erhitzt man den Tiegel auf schwach erwärmtem Wasserbade mit der Vorsicht die Reaktion durch zeitweiliges Fortnehmen des

[1] *B.* 22. 1154. — [2] *Wachstum der Haferpflanze.* Leipzig 1857. Seite 28.
[3] *B.* 21. 2914. — [4] *A. Pth.* 45. 311. — [5] *Zeitschr. f. angew. Chemie* 18. 1528.

Tiegels vom Wasserbade zu mäßigen. Wenn sich die Masse wieder ruhig verhält, nimmt man das Uhrglas wieder ab und dampft zur Trockne. Nach Zusatz von 6—8 g eines Gemisches von 10 Teilen kieselsäure- und schwefelsäurefreier kalzinierter Soda und 2 Teilen reinem Salpeter mischt man hierauf das Ganze nach erneutem Erweichen der Masse auf dem Wasserbade mit einem Platindraht, schüttet noch etwas Sodasalpeter auf, erhitzt auf freier Flamme usw.

Veraschen.

a) Organischsaure Salze.

Das Veraschen der geringen Menge von Salzen mit anorganischer feuerbeständiger Base, wie sie zur quantitativen Analyse dieser Salze nötig ist, läßt sich meist ohne viele Mühe in bekannter Art im Platin- oder Porzellantiegel mit oder ohne Zusatz von Schwefelsäure erreichen. Spezialangaben werden bei den einzelnen Salzen mit anorganischer Base im speziellen Teil des Buches mitgeteilt werden. Etwas anders liegen schon die Verhältnisse beim Veraschen explosiver Salze. Man wird die Heftigkeit der Reaktion durch Vermischen mit Sand zu mäßigen, oder sie vor dem Veraschen in nichtexplosive Verbindungen überzuführen versuchen, indem man sie nach dem Wägen vor dem Glühen mit einer starken Mineralsäure oder Bromwasser usw. im Tiegel abraucht. Fischer[1] zersetzte z. B. das explosive diazoäthansulfosaure Kalium durch Abdampfen mit verdünnter Schwefelsäure auf dem Wasserbade und konnte hernach den Rückstand wie gewöhnlich glühen.

b) Organisierte Stoffe.

α) Auf dem Wege des Glühens.

Eine weit schwierigere Aufgabe als die vorangehende ist die Bestimmung des Aschengehalts organisierter salzhaltiger Körper.

Fest steht, daß man in vielen Fällen durch einfaches Glühen in einer offenen Schale den Kohlenstoff organischer aschehaltiger Substanzen nicht vollkommen verbrennen und somit auf diesem Wege keine weiße Asche erzielen kann. Die schmelzenden Alkalisalze umhüllen einzelne Kohleteilchen und schützen sie dadurch vor der Verbrennung. Ebenso ist es nicht zu empfehlen, den verkohlten Stoff mit Ammoniumnitrat (Gorup-Besanez), mit Hilfe von Sauerstoff oder durch Schmelzen mit Soda und Salpeter (Stahel) zu verbrennen, denn diese Hilfsmittel bringen anderweitige Gefahren (Spritzen) oder Unbequemlichkeiten (die bedeutende Quantität Soda und Salpeter) mit sich, wenn man einigermaßen große Mengen einzuäschern hat. Für eine genaue Bestimmung des Aschengehalts ist eine Verbrennung mit Salpeter allein ebenfalls unbrauchbar. Durch Glühen, und besonders starkes Glühen, erhält man bei derartigen Zusätzen auch Verluste an Asche, denn Chloralkalien verflüchtigen sich dabei. Überdies erreicht man öfters selbst durch starkes und langes Glühen, so empfiehlt Graanboom[1] 6 Stunden, kein völliges Weißbrennen.

---

[1] *Ann.* 199. 303.
[2] *Dissertation.* Amsterdam 1881.

Für das Veraschen ist häufig ein Zerkleinern der organischen Substanz nötig, und CAMERER[1] hat wohl zuerst darauf hingewiesen, daß, wenn man zu veraschendes organisches Material feinmahlen muß, von den scharf geriffelten Walzen der Mühlen Eisenteilchen absplittern, welche das Gewicht der Gesamtasche und in ihr den schließlich gefundenen Eisengehalt sehr erhöhen müssen. Er läßt deshalb derartig zerkleinertes Material in einer Rinne aus dünnem Eisenblech so oft über die Pole eines Magneten rieseln, bis an den über den Polflächen liegenden Stellen der Rinne keine Teilchen mehr festgehalten werden. Außerdem bringt er den Magneten unter Rühren auch direkt in das Pulver, so lange bis die Polflächen rein bleiben. Proben ergaben, daß ohne diese Vorsichtsmaßregel der Eisengehalt seines Analysenmaterials in der Asche bis um 30 $^0/_0$ zu hoch gefunden wurde.

Wir lassen hier jetzt zuerst RITTHAUSENS[2] Spezialmethode zur Bestimmung der Gesamtmenge an Asche in Eiweißstoffen, ohne daß eine Analyse der Asche selbst beabsichtigt ist, folgen, die aber, wie wir gleich erfahren werden, auch sonstiger Anwendung fähig ist. Während die Kleberproteinstoffe sich auf gewöhnliche Weise veraschen lassen, ist das nämlich bei Pflanzenkasein und ähnlichen Stoffen nicht möglich, weil bei ihrem Veraschen die mit anorganischen Bestandteilen umschmolzenen letzten Reste des Kohlenstoffs nicht verbrennen. Nachdem sich der Zusatz von Kupferoxyd und Eisenoxyd sehr wenig brauchbar erwiesen hatte, zumal es sehr schwer ist, den reduzierten Teil der Oxyde wieder zu oxydieren, erzielte er befriedigende Resultate bei Anwendung von phosphorsaurem Calcium, welches leicht völlig rein dargestellt und wasserfrei geglüht werden kann. Mit einer gewogenen Menge des frisch ausgeglühten Calciumsalzes wird ein bekanntes Gewicht des fein gepulverten Kaseins im Platintiegel innig gemischt und danach längere Zeit erst sehr gelinde bis zur vollständigen Verkohlung der organischen Substanz erhitzt, alsdann bei mäßiger Hitze geglüht, zuletzt mit lose aufgelegtem Deckel, bis die letzte Spur von Kohle verbrannt und der Rückstand völlig weiß ist. Dieses läßt sich bei einiger Übung leicht entscheiden. Die Gewichtszunahme des Rückstandes von phosphorsaurem Calcium ergibt die Menge der Phosphorsäure und der sonstigen Aschenbestandteile, da bei der Verbrennung weder Kohlensäure zurückbleibt, noch auch Phosphorsäure sich verflüchtigt, sondern letztere vollständig zurückgehalten wird.

Zu diesem Verfahren bemerkt GUTZEIT[3] 33 Jahre später, daß es sich nicht nur bei reinen Eiweißkörpern, die sich nach der Behandlung mit Alkohol beliebig pulvern lassen, sondern auch bei allen Vegetabilien anwenden läßt, ohne daß sie feiner als sonst üblich zerkleinert zu werden brauchen. So bestimmte er z. B. den Aschengehalt von Roggenstroh, welches das 2 mm-Sieb passiert hatte. Nach ihm erfordert nur das Wägen des Calciumphosphats eine gewisse Schnelligkeit, da es Wasser anzieht. Man führt daher die Wägung am besten zweimal aus, zuerst zur Bestimmung des ungefähren Gewichts, dann nach nochmaligem Erhitzen und Erkalten zur Feststellung der Milligramme. Die vegetabilische Substanz, von der zu obiger Bestimmung

[1] *Z. B.* 44. 63.
[2] *Die Eiweißstoffe der Getreidearten usw.* Bonn 1872. Seite 239.
[3] *Ch. Z.* 29. 556.

nur 0,5 g genommen wurde, muß aus dem Differenzröhrchen aufgeschüttet werden. Bei der Verbrennung wird auch nach ihm der Platintiegel nicht stärker erhitzt, als daß der Boden in schwache Rotglut gerät, es kann sich hier also nichts Feuerbeständiges verflüchtigen. Dennoch ist im Laufe einer Stunde die Verbrennung beendet, besonders wenn man von Zeit zu Zeit die Masse mit einem Platindrahte umrührt. Nach der Beendigung jeder Bestimmung glüht man den Tiegel mit seinem Inhalte — etwa 10 g — am besten stärker aus, um ihn nunmehr nach wiederholtem Wägen und Aufschütten des weiteren zu untersuchenden Materials sogleich von neuem verwenden zu können.

Bemmelen[1] hat ebenfalls eine ausführliche Methode angegeben, die recht umständlich und trotzdem nicht sehr zuverlässig ist. Die sehr schwierige Aufgabe des Veraschens organisierter Stoffe auf dem Wege des Glühens ist jedoch nunmehr unter Berücksichtigung der zahlreichen hierauf bezüglichen Vorschläge in der neuesten Zeit von Wislicenus[2] ihrer wohl fast endgültigen Lösung zugeführt worden. Er greift dabei auf den Vorschlag von Wackenroder,[3] die Substanz unter Zugabe von Calciumacetat einzuäschern, zurück. Essigsaures Calcium ist dem salpetersauren Calcium vorzuziehen, weil dessen Verwendung leicht Verpuffung und Materialverlust veranlaßt. Die Lösung des essigsauren Calciums muß natürlich völlig frei von Magnesia sein. Schuttleworth[4] fällt deshalb aus einer Lösung von Marmor in Salzsäure zuerst das Eisen mit Chlorkalklauge, und dann durch Kochen mit Oxalsäure körniges Calciumoxalat, welches gut gewaschen, getrocknet und in der Muffel geglüht wird. Darauf löst man den Kalk in kochender verdünnter Essigsäure und bestimmt nach Herstellung eines bestimmten Volumens den Kalkgehalt analytisch. Durch Verdünnen bringt man die Lösung auf einen Gehalt von ca. 0,2 g CaO in je 20 ccm. Dieser Zusatz bietet den großen Vorteil, daß hernach die Asche völlig durch Salzsäure aufschließbar ist, und daß die Austreibung flüchtiger Metalloide durch Kieselsäure oder durch Kohlereduktion vermieden wird. Dieses letztere wird sicher erreicht, wenn erstens von vornherein basisches Material im Überschuß vorhanden ist, also mit der Calciumacetatlösung gleichzeitig analysenreines Kalkwasser bzw. Kalkmilch zugegeben wird, obgleich in einiger Zeit Absättigung mit Kohlensäure eintritt, und zweitens die Trockensubstanz vor dem Schwelen wirklich gleichmäßig durchtränkt ist.

So vorbereitet verläuft die erste Phase der Veraschung, die Verkohlung rasch, gleichmäßig und völlig verlustlos. Die zweite Phase, die Verbrennung der Kohle, bietet weit unangenehmere Schwierigkeiten, nämlich die völlige Beseitigung der Kohle und die Vermeidung jeder Verflüchtigung von Aschenbestandteilen bei Rotglut. Die vollkommene Verbrennung gelingt bei Pflanzensubstanz nicht leicht. Man kann in scheinbar gut durchgebrannter Asche unter dem Mikroskop häufig noch Kohlepartikeln erkennen, auch wenn man das Sintern durch vorsichtiges Erhitzen vermieden hat. Mit dem Zusatz der vorangehend genannten Oxydationsmittel hat auch Wislicenus keinen Er-

---

[1] *Z.* 7. 505. — [2] *Z. A.* 40. 441. — [3] *Ar.* 2. 53. 9.
[4] *Journal für Landwirtschaft* 47. 183.

folg erzielt, wohl aber mit dem von ihm zuerst für diesen Zweck verwendeten Wasserstoffsuperoxyd.

Es ist jetzt in vorzüglicher Reinheit im Handel. Zur Kontrollierung derselben zersetzt man eine Probe mit reinem Platinmohr, wobei die ursprüngliche eigenartige schwach saure Reaktion verschwinden muß. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure und Zusatz von Bariumchlorid bekommt man dann eine kaum mehr sichtbare, also bedeutungslose Trübung. Man verwendet es 3prozentig. Dadurch wird seine lebhafte Zersetzung durch basische Aschenstoffe vermieden. Dieses reinlichste aller Oxydationsmittel reduziert gleichzeitig metalloidische Superoxyde, überladet also die Asche nicht mit Sauerstoff, wirkt vielmehr im günstigsten Sinne ausgleichend. Man verfährt am besten so, daß man nach möglichst weitgehender Verbrennung der Kohle, die immer noch Spuren von Kohle enthaltende Asche mit etwas 3prozentiger Lösung durchfeuchtet, ein wenig damit quellen läßt, von neuem etwas von der Lösung zugibt und auf dem Sandbade langsam eintrocknet. Bei dem nun folgenden direkten vorsichtigen Erhitzen verglimmen die letzten Aschenteilchen schnell und gefahrlos, eventuell nach einer Wiederholung. Die Asche befindet sich jetzt in einem gleichmäßigen aufgelockerten Zustande. Vom Wasserstoffsuperoxyd geht hierbei nur wenig wirkungslos verloren. Es dringt beim Aufquellen bis zur eingeschlossenen Kohle, und der Sauerstoff scheint bis zum Verglimmen in lockerer Bindung in der Asche zu bleiben.

Der bedeutungsvolle Fehler, daß beim Veraschen Verflüchtigen und Austreiben einzelner Bestandteile durch andere eintritt, kann auch nach Wislicenus nur durch eine geeignete Apparatur vermieden werden. Die älteren Apparate, sowie auch der neuerdings im deutschen Reichspatent 105053 beschriebene nebst seinen Verbesserungen durch Tucker[1] entsprachen noch nicht allen seinen Anforderungen, so brauchbar sie auch sind. Es handelte sich ihm allerdings auch um Bestimmung von Fluor in Pflanzenaschen, eine Aufgabe, die nach ihm eine der schwierigsten der exakten quantitativen Analyse ist. Während die genannten Apparate ganz aus Platin herzustellen sind, beschränkt sich seine Konstruktion auf Veraschungsdeckel für gewöhnliche Platinschalen und Platintiegel, letztere für verlustfreie Aufschlußschmelzen.

Der obere Durchmesser der Platinschale soll 7 cm betragen. Den Deckel hierzu liefert Heraeus in Hanau, er wiegt nur wenig über 26 g. Den eigentlichen Veraschungsapparat sehen wir in Figur 158 in seiner wahren Größe dargestellt und seine Anwendungsweise ersehen wir aus Figur 159. Der Deckel ist durch leichte Wölbung und zwei kreisförmige Rillen *a* und *b*, welche noch weitere Zwecke haben, versteift. Die äußere Rille *a* versteift den Rand und bildet das Lager für den Schalenrand. Die zweite *b* nach unten gewölbt, trägt den Zylinder *c* mit horizontal umgelegtem Rand, welcher nahezu an die Schalenwand anschließt und dadurch den ringförmigen Raum *d* bildet, in welchem die zuströmende Luft verteilt und vorgewärmt wird. Infolge dieser Anordnung strömt sie von der Peripherie aus ruhig und gleichmäßig auf das Material, wirbelt also die Asche nicht fort. Dem Ausgangsschnabel der Schale entspricht eine Auswölbung im Deckel, und ist da-

[1] *B.* 32. 2564.

durch eine Öffnung gegeben, um der eingesogenen Luft Sauerstoff beimischen zu können.

Der Zylinder *c* ist locker durch ein Blech abgeschlossen. Dieses kann am Blechgriff *h* leicht durch eine Drehung eingesetzt und zur Reinigung herausgenommen werden. In dem dadurch gebildeten Raume *e* setzen sich mitgerissene Aschepartikel wieder ab. Die Verbrennungsgase entweichen durch das Röhrchen *i*, in welches ein Saugrohr aus Jenenser Glas dicht passend eingeschoben wird, wozu das Ende ganz leicht konisch ausgezogen ist. Dieses Glasrohr trägt einen kleinen Kühler *k* und stellt die Verbindung

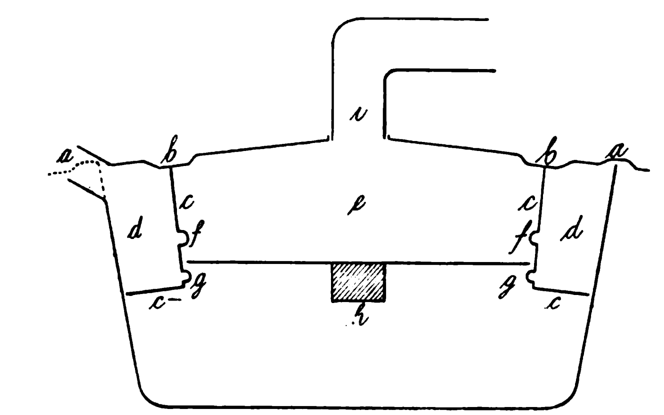


Fig. 158. Platinapparat für exaktes Veraschen nach WISLICENUS.

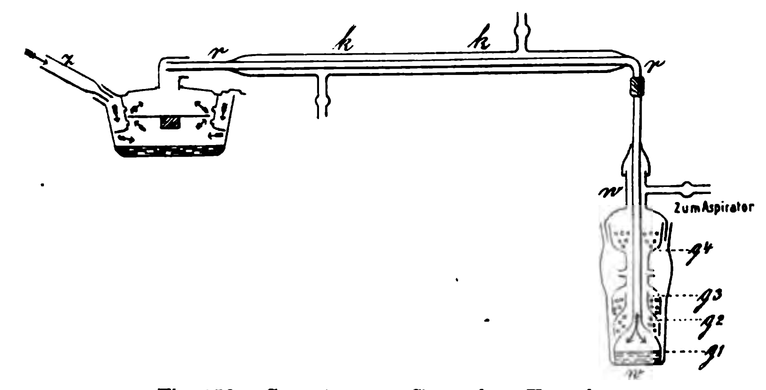


Fig. 159. Gesamtapparat für exaktes Veraschen.

mit dem Waschgefäß *w* und durch dieses mit dem Saugapparat her. Das mit Glasperlen versehene Waschgefäß eignet sich für die schnellziehenden Gasströme, zerlegt sie auf das beste und hält zerstäubte Flüssigkeitsteilchen vollständig zurück. Man beschickt es zu einem Drittel mit Kalkmilch oder anderen basischen bzw. Karbonatlösungen. Es wird in ein Gestell eingespannt, während man den Kühler beweglich läßt, um, an diesem anfassend, von Zeit zu Zeit den Deckel zum Beobachten und Umrühren der Asche von der Schale abzuheben. Zum Wenden der Asche kann man durch den Schnabel der Schale einen nach der Schalenwand gebogenen Platindraht einlegen.

Die Verwendung der Lösung des essigsauren Calciums bei der Bereitung der Asche gestaltet sich folgender Art. Z. B. werden 5—6 g gemahlenes Haferstroh[1] in der vorher gewogenen Platinschale mit 20 ccm der Lösung von essigsaurem Calcium und genug destilliertem Wasser, um die ganze Masse gleichmäßig zu befeuchten, gemischt und darauf in einem Wasserbade oder auch auf andere Weise bis zum Trockenwerden des Inhalts erhitzt, wonach die Schale stärker erhitzt wird, bis das Material in Asche verwandelt ist. Die Spuren von Kohle, Kohlensäure und der Gehalt an CaO der hinzugefügten 20 ccm essigsaure Calciumlösung werden hernach von der so erhaltenen Rohasche abgezogen, damit man das Gewicht der kohlefreien oder Reinasche erhält.

Die Quantität der Calciumacetatlösung, welche für ein bestimmtes Gewicht irgend einer Substanz nötig ist, wird durch Versuche festgestellt. Ein Überschuß schadet nichts. Z. B. fanden Tollens und Schuttleworth, daß 20 ccm bei 3,1227 g Kleeheu nicht genügend waren, infolgedessen wurden bei der nächsten Probe von 3,8588 g 40 ccm zugesetzt, und diese erwiesen sich als ausreichend, um Schmelzen der Asche zu verhindern. Die Menge des nötigen Calciumoxyds scheint hauptsächlich von der relativen in der Asche enthaltenen Menge Kieselsäure und Alkali abzuhängen.

Unter Dunkelrotglut wird im folgenden verstanden, daß der ganze Boden der Schale, in der die Asche hergestellt wird, auf diese Weise erhitzt wird.

Bei der Anwendung des Apparats verfährt man im allgemeinen am besten so, daß man die Schale ohne und mit Deckel wägt, in der Schale die Trockenbestimmung (nach den Angaben von Wislicenus mit 20—30 g) vornimmt, die Trockensubstanz mit einem gleichteiligen Gemisch aus Calciumacetatlösung nach Schuttleworth und reinster Kalkmilch, die man sich aus verglühtem Calciumoxalat bereitet, gut durchtränkt und auf einem mäßig heißen Sandbad oder Wasserbad eintrocknet. Dann verkohlt man die Substanz zunächst noch in offener Schale mit fächelnder Flamme nicht zu schnell. Hierauf wird sie, wie das auch im erwähnten Patent empfohlen ist, in den Ausschnitt einer Asbestplatte gehängt und mit dem an Kühler und Waschgefäß montierten Deckel versehen, der leicht abhebbar bleiben soll. Durch das zu einem Drittel gefüllte Waschgefäß saugt man nunmehr einen mäßig schnellen Luftstrom.

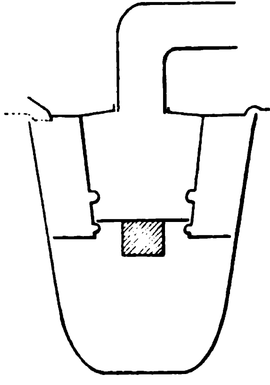


Fig. 160. Platintiegel mit Deckel für exaktes Veraschen.

Unter öfterem Lüften des Deckels, Beobachten und Umwenden der Substanz wird bei höchstens dunkler Rotglut möglichst weit verascht. Ganz zum Schluß wird einige Minuten lang eventuell mehrmals reiner Sauerstoff der Luft beigemengt. Wird die Asche so nicht absolut kohlefrei, dann gibt man etwas reines Ammoniumnitrat zu, oder wendet die beschriebene Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd vielleicht wiederholt an. Das Verglimmen der jedesmal eingetrockneten Masse läßt man wieder im geschlossenen Apparate vor sich gehen.

[1] *Journal für Landwirtschaft* 47. 183 (1899).

Nunmehr gibt man den Inhalt des Waschgefäßes in die Schale, löst den Deckel vom Kühler, legt ersteren verkehrt auf die Schale und spült ihn mit wenig Wasser durch. Dabei kommt dieser Manipulation seine trichterartige Form zu statten. Der äußere Rand ist natürlich rein geblieben, und so jeder Verlust vermieden. Zur Kontrolle wägt man ihn nach dem Trocknen. Figur 160 stellt den Veraschungs- und Schmelzapparat für einen Platintiegel in natürlicher Größe dar.

Tollens[1] zieht aus seinen ebenfalls sehr ausführlichen Arbeiten über das Veraschen folgende Schlüsse:

1. Beim Veraschen organischer Substanzen kann bei zu starker Hitze Sinterung oder Schmelzung der Asche vorkommen.
2. Gesinterte und geschmolzene Aschen werden durch Salzsäure nicht immer völlig aufgeschlossen. Folglich können solche Aschen zu hohe und schwankende Prozente an Kieselsäure geben.
3. Rohe Kieselsäure, die in üblicher Weise aus gesinterter oder geschmolzener Asche gewonnen wird, kann Basen in chemischer Verbindung, wahrscheinlich als Doppelsilikate, enthalten.
4. Calciumacetatlösung verhindert, wenn sie dem zu veraschenden Material hinzugefügt wird, Sinterung oder Schmelzung, selbst wenn das Material bei starker Hitze eingeäschert wird. Der beim Glühen entstehende Kalk erleichtert und beschleunigt die Veraschung, weil er die Masse schwerer schmelzbar macht.
5. Bei der gewöhnlichen Methode der Aschenbestimmung verflüchtigen sich mehr oder weniger die Chloride.
6. Die bei der gewöhnlichen Methode der Veraschung nötige Zeit ist unnötig lang und ermüdend. Bei Benutzung der besprochenen Apparate und unter Zusatz von Calciumacetatlösung kann dagegen eine Substanz in weniger als 4 Stunden ohne Schmelzung und Verflüchtigung verascht werden.

β) Auf nassem Wege.

Auf ganz anderem Wege erreicht Neumann[2] die Veraschung selbst großer Mengen organischer Substanz, nämlich durch ihr Erhitzen mit Salpeterschwefelsäure. Die Aschenlösung enthält hernach keine Spur Ammoniak und kann zur qualitativen und quantitativen Untersuchung auf alle übrigen Basen, und abgesehen von den Komponenten des Gemisches, auch Säuren benutzt werden. Bei seiner Methode tritt während der ganzen Substanzzerstörung keine Verkohlung auf, weil durch ein starkwirkendes und beständig zufließendes Oxydationsmittel der Kohlenstoff andauernd vollständig zu Kohlensäure oxydiert wird. Da nun verkohlte Massen bedeutend schwerer verbrennlich sind als die ursprüngliche organische Substanz, so erfolgt bei dieser Methode die Zerstörung viel schneller als bei der trockenen Veraschung im Platintiegel oder bei der Substanzzerstörung nach Kjeldahl.

Die Veraschung wird in einem schiefliegenden Jenenser Kolben ausgeführt, welcher etwa 10 cm Halslänge und $^1/_2$ bis $^3/_4$ l Inhalt hat. Über demselben befindet sich in einem Porzellanring ein mit einer Tropfkapillare versehener Hahntrichter.

---

[1] *Journal für Landwirtschaft* 47. 199. — [2] *Z.* 37. 116.

Als Säuregemisch dient eine Mischung aus $^1/_2$ l konzentrierter Schwefelsäure, die man in $^1/_2$ l konzentrierte Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4 gegossen hat.

Feste Substanzen bringt man direkt in den Kolben, klebrige, indem man das Wägegläschen mit ihnen zusammen durch den Kolbenhals schiebt. Bei an Fett oder Kohlehydraten reichen Stoffen, z. B. Milch, empfiehlt sich vorheriges Eindampfen nach Zusatz von 1 prozentiger reiner Kalilauge bis zur Sirupdicke, weil sonst leicht Schäumen oder Stoßen der Flüssigkeit eintritt. Man nimmt z. B. 15 ccm 1 prozentige Kalilauge auf 25 ccm Milch.

Die Säuregemischveraschung wird in einem gut ziehenden Abzuge ausgeführt. Die Substanz wird im Rundkolben mit etwa 5—10 ccm Säuregemisch übergossen und mit mäßiger Flamme erwärmt. Sobald die Entwicklung der braunen Nitrosedämpfe geringer wird, gibt man aus dem Hahntrichter tropfenweise weiteres Gemisch zu, und fährt damit fort, bis ein Nachlassen der Reaktion eintritt und die Intensität der braunen Dämpfe abgeschwächt erscheint. Zum Entscheid darüber, ob die Substanzzerstörung beendet ist oder nicht, unterbricht man das Hinzufließen des Gemisches für kurze Zeit, erhitzt aber weiter, bis die braunen Dämpfe verschwunden sind und beobachtet, ob sich die Flüssigkeit im Kolben dunkler färbt oder gar noch schwärzt. Ist dieses der Fall, so läßt man wieder Gemisch zufließen und wiederholt nach einigen Minuten diese Probe. Wenn nach dem Abstellen des Gemisches und dem Verjagen der braunen Dämpfe die hellgelbe oder farblose Flüssigkeit sich bei weiterem Erhitzen nicht mehr dunkler färbt und auch keine Gasentwicklung mehr zeigt, ist die Veraschung beendet. Ist die Flüssigkeit schwach gelb gefärbt, so wird sie beim Erkalten völlig wasserhell. Nun fügt man dreimal so viel Wasser hinzu, wie Säuregemisch verbraucht worden ist, und kocht wieder 5—10 Minuten. Dabei entweichen braune Dämpfe, welche von der Zersetzung der entstandenen Nitrosylschwefelsäure herrühren. Die Säuregemischveraschung ist nach NEUMANN besonders zweckmäßig, wenn es sich um das Auffinden sehr kleiner Mengen eines Aschenbestandteils wie z. B. Eisen im Harn, Phosphor in phosphorarmen Proteiden handelt, da hierbei größere Substanzmengen verascht werden müssen. Er gibt weiter am genannten Orte ausführlich die von ihm benutzten Verfahren an zur Bestimmung des Eisens, der Phosphorsäure, des Chlors, somit der Salzsäure, zu deren Bestimmung man die entweichenden Dämpfe durch eine Lösung von Silbernitrat leitet, sowie des Kaliums, Natriums, Calciums und Magnesiums in der erhaltenen stark sauren Lösung.

Sehr ausführliche Angaben über die Zerstörung organischer Substanz, speziell von Rindfleisch mittels eines Gemisches von 10 Teilen rauchender Salpetersäure und $^1/_2$—1 Teil konzentrierter Schwefelsäure hat auch LOCKEMANN[1] gemacht. Für 20 g Fleisch genügen 5 ccm dieser Mischung.

Im vorstehenden finden wir nähere Angaben über die Analyse folgender Substanzen:

[1] *Zeitschr. f. angew. Chemie* 18. 421.

Weiter über Nachweis und Bestimmung folgender Körper in organischen Substanzen:

Endlich über das Veraschen von:

Register.

Die Ziffern bedeuten die Seitenzahlen.

Reihenfolge mehrfach substituierter Verbindungen: Cl-, Br-, J-, Fl-, CN-, Nitro-, Amino-, Oxy-, Azo-, Thio-, Sulfo- usw.

Die Vorsilben o-, m-, p-, n-, sec.-, tert.-, N-, C-, α, β, kata-, usw. sind bei der Einreihung nicht berücksichtigt worden. Isoverbindungen sind unter Iso-, ψ- unter Pseudo- zu finden. Mono- ist überall fortgelassen, wo es ohne Mißverständnisse zu erregen geschehen konnte.

Ester organischer Säuren sind unter den betr. Säuren, solche anorganischer Säuren unter dem betr. Alkyl zu suchen.

Salze organischer Basen sind unter den Basen zu finden. Solche mit anorganischen Elementen sind unter den organischen Komponenten zu suchen.

Anorganische Verbindungen sind nach dem Beispiel: Bortrijodid, Kaliumkarbonat, Phosphorpentasulfid usw. aufgeführt worden.

Häufige Abkürzungen:

Absorpt. = Absorption.
Acetyl. = Acetylieren.
Acyl. = Acylieren.
Alkyl. = Alkylieren.
Amid. = Ersatz d. -OH-Gruppe durch $-NH_2$.
Anal. = Analyse.
B. = Bildung.
Benzenyl. = Benzenylieren.
Benzoyl. = Benzoylieren.
Benzyl. = Benzylieren.
Br. = Bromieren.
Cl. = Chlorieren.
Cy. = Darst. d. CN-Verbindung.
D., Darst. = Darstellung.
Dest. = Destillieren.
Diaz. = Diazotieren.
E., Eig. = Eigenschaften.
Einw. = Einwirkung.
Entf. = Entfernen.
Extr. = Extrahieren.
F. = Fluorieren.
Fl. Fll. = Flüssigkeit, -en.
Flücht. = Flüchtigkeit.
Isol. = Isolieren.
J. = Jodieren.
Kond. = Kondensieren.
Krist. = Kristallisieren.
Lakt. = Laktylieren.
Lsg. Lsgg. = Lösung, -en.
Lösl., Lsl. = Löslichkeit.
-M. = -Mittel (z. B.: Extr.-M. = Extraktionsmittel).
Methyl. = Methylieren.
Nitr. = Nitrieren.
Nitros. = Nitrosieren.
Ox. = Oxydieren.
Oxim. = Oximieren.
Red. = Reduzieren.
-s. = -säure.
Sdp. = Siedepunkt.
Smpt. = Schmelzpunkt.
Subl. = Sublimieren.
Sulf. = Sulfieren.
Sulfin. = Sulfinieren.
Sulfon. = Sulfonieren.
Tartr. = Tartrylieren.
Uml. = Umlagern.
Überf. = Überführung.
Verb., Verbb. = Verbindung, -en.
Verd. = Verdünnen.
Verh. = Verhalten.
Verseif. = Verseifen.

Druckfehlerberichtigungen:

Auf Seite 15 soll die Formel so aussehen

H N CH_3

CH_3 N H

Seite	Zeile		steht	lies
160	10	von oben	$C_{32}H_{34} + 2\,CHCl_3$;	$C_{32}H_{34}O_8 + 2\,CHCl_3$.
168	3	„ unten	NaBr	2 NaBr.
179	im Kapitelregister		Ölsaures Baryum S. 128	Ölsaures Baryum S. 158.
269	„	„	Nitrokörper S. 262	Nitrokörper S. 263.
„	„	„	Jodwasserstoff S. 262	Jodwasserstoff S. 263.
„	„	„	Salpetrige Säure S. 262	Salpetrige Säure S. 263.
„	„	„	Natrium S. 262, 264—267	Natrium S. 262, 264—268.

Aus Besprechungen der dritten Auflage von Lassar-Cohn, Arbeitsmethoden.

Wir sind überzeugt, daß die neue Auflage ebenso schnell vergriffen wird, wie die früheren: der Verfasser hat mit seiner mühsamen langjährigen Arbeit eine wirkliche Lücke ausgefüllt und damit zugleich ein Buch geschaffen, auf welches unsere deutsche chemische Literatur stolz sein darf.

Zeitschr. f. mathem. u. naturw. Unterricht.

The book is a very valuable one, and it schould be in every laboratory where work in organic chemistry is done. W. A. Noyes. *The Journal of Americ. Chemical Society.*

So wird das Buch durch seine in sich geschlossene Vielseitigkeit für den praktischen organischen Chemiker ein zuverlässiges Handbuch zur Auffindung einer geeigneten Arbeitsmethode sein und reiche Anregung geben, zur Erreichung des Ziels, neue Wege einzuschlagen. Dr. W. *Süddeutsche Apotheker-Zeitung.*

Daß dieses, ebenso wie in früheren Anflagen, in keinem organisch-chemischen Laboratorium fehlen darf, ist selbstverständlich. R. M.

Naturwissenschaftliche Rundschau.

— — in der gleichen vorzüglichen Ausführung, die schon bei Besprechung der früheren Teile des Werkes rühmend hervorgehoben worden ist. Die sehr ausführlichen, umfangreichen und gewandt geschriebenen Darlegungen verbinden mit größter Vollständigkeit und Gründlichkeit eine bemerkenswerte Berücksichtigung der Patentliteratur bis in die neueste Zeit. Prof. Dr. E. List. *Chemiker-Zeitung.*

So besitzt das Buch nicht nur den Wert als Nachschlagewerk, sondern es bietet in der anregenden Form, in der es geschrieben ist, auch eine interessante und lehrreiche Lektüre dar. Es ist kaum möglich, in knappen Worten den reichen Inhalt des Werkes wiederzugeben und es muß genügen, aus der Aufzählung der einzelnen Kapitel sich ein Bild von der Anordnung des Stoffes zu machen.

Dasselbe kann allen denen, welche sich auf dem Gebiete der organischen Chemie mit experimentellen Arbeiten beschäftigen, auf das beste empfohlen werden.

Freund. *Chemische Zeitschrift.*

Der Mediziner gehört propädeutisch in das chemische Laboratorium. Dort lernt er streng denken und exakt arbeiten! Das Lassar-Cohnsche Buch ist sowohl in dem allgemeinen als den speziellen Teilen durchaus geeignet, als zuverlässiger Leiter bei solchen Arbeiten zu dienen. Als solcher ist es genügend erprobt. Ich bin überzeugt, daß der Kreis seiner Freunde sich durch die neue Gestaltgebung dieser neuen Auflage noch mehr vergrößern wird. Möchten doch recht viele Mediziner darunter sein.

L. Lewin-Berlin. *Deutsche Medizinische Wochenschrift.*

Ein unentbehrliches Hilfsmittel für den Organiker. *Die Umschau.*

Für den wissenschaftlich arbeitenden Mediziner ein unentbehrliches Handbuch.

Dr. Raoul Bryk. *Medizinisch-Chirurgisches Centralblatt.*

In Fachkreisen weiß man es allgemein, daß das Werk in der ganzen Anlage sowie in den einzelnen Ausführungen zu den besten, die Methodik der chemischen Arbeiten behandelnden gehört. Es ist sowohl in dem allgemeinen als den speziellen Teilen durchaus geeignet, als zuverlässiger Leiter bei wissenschaftlich-chemischen Arbeiten zu dienen. Dr. P. *Ungarische Medizinische Revue.*

Wir halten das Buch für ein kaum hoch genug zu schätzendes Hilfsmittel für die Laboratoriumsarbeit. *Technich-chemische Jahrbücher.*

Jeder einzelne der Abschnitte ist mit der gleichen Gründlichkeit in knapper, klarer Form behandelt. D. *Apotheker-Zeitung.*

Tel qu'il est, cet ouvrage constitue l'un des plus précieux instruments qui puissent être mis entre les mains des chercheurs.

Louis Patru. *Revue générale de Chimie pure et appliquée.*

Dieses umfangreiche Werk behandelt die einzelnen Kapitel ausführlichst und zeichnet sich durch größte Übersichtlichkeit aus, die noch durch Einfügung kleinerer Register besonders erhöht wird. *Neue Drogisten-Zeitung.*

Die besonderen Vorzüge dieses Handbuches: die klare Darstellungsweise, die leichtverständliche Behandlung des riesigen Stoffes immer unter Benützung aller neu erschienenen einschlägigen Arbeiten usw., welche wir schon bei Besprechung des allgemeinen Teiles hervorzubeben Gelegenheit hatten, werden auch dem speziellen Teile des berühmten Werkes seinen Weg in jedes Laboratorium als unentbehrlichem Wegweiser und Ratgeber sichern.

— s —. *Pester Medizinisch-Chirurgische-Presse.*

